

?s e3

S4. 1 PN="JP 8073787"
?t /3,ab/all

4/3,AB/1

DIALOG(R)File 351:DERWENT WPI

(c)1999 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010708808

WPI Acc No: 96-205763/199621

XRAM Acc No: C96-065551

XRPX Acc No: N96-172384

**Water-borne pigment dispersion - contg. alkali soluble resin dispersants
surfactant and water**

Patent Assignee: SEIKO EPSON CORP (SHIH)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Main IPC | Week |
|------------|------|----------|-------------|------|----------|-------------|----------|
| JP 8073787 | A | 19960319 | JP 94208897 | A | 19940901 | C09D-011/00 | 199621 B |

Priority Applications (No Type Date): JP 94208897 A 19940901

Language, Pages: JP 8073787 (8)

Abstract (Basic): JP 8073787 A

The pigment dispersion comprises a least a pigment, an alkali
soluble resin dispersant, a surfactant and water.

USE - The dispersant is used in ink jet recording and hand writing
tools.

ADVANTAGE - The dispersion has less change of pigment dia.
depending on cm. changes, even if by repeating freezing and fusing.

Dwg.0/0

?

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08073787 A**

(43) Date of publication of application: **19.03.96**

(51) Int. Cl.
C09D 11/00
C09D 11/16
C09D 17/00

(21) Application number: **06208897**

(22) Date of filing: **01.09.94**

(71) Applicant: **SEIKO EPSON CORP**

(72) Inventor: **SHINOZUKA SHOICHI**
TSUCHIYA KYO

(54) AQUEOUS PIGMENT DISPERSION AND ITS PRODUCTION

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain an aqueous pigment dispersion desirable as an ink colorant by mixing a pigment with an alkali-soluble resin dispersant, a surfactant and water.

CONSTITUTION: This production process consists of dispersing a mixture comprising a pigment in which the black pigment is aniline black or carbon black, the yellow pigment is an insoluble azo, isoindolinone, benzimidazolone or condensed azo pigment, and the red pigment is an insoluble azo, quinacridone perillene or dioxazine pigment, and the blue pigment is a phthalocyanine or indanthrene dye, a nonionic long-chain-alkyl-containing surfactant having an HLB of 14 or above and water with a grinding mill, adding

a solution prepared by neutralizing an alkali-soluble resin dispersant having an acid value of 100mg(KOH) or above with an alkanolamine and dissolving the product dissolved in water to the above dispersion and adsorptively exchanging the surfactant for the alkali-soluble resin dispersant under agitation.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-73787

(43) 公開日 平成8年(1996)3月19日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|-----|--------|
| C 0 9 D | 11/00 | P S Z | | |
| | 11/16 | P U C | | |
| | 17/00 | P U J | | |

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平6-208897

(22) 出願日 平成6年(1994)9月1日

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 篠塚 正一

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72) 発明者 土屋 京

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 喜三郎 (外1名)

(54) 【発明の名称】 水系顔料分散液及びその製造方法

(57) 【要約】

【構成】 少なくとも顔料とアルカリ可溶型樹脂分散剤と界面活性剤と水を含むことを特徴とする水系顔料分散液で、その製造方法は顔料と界面活性剤と水の混合物を分散機にて分散する工程と、その後アルカリ可溶型樹脂分散剤を添加し、吸着交換を行う工程を有することを特徴とする。

【効果】 本発明の水系顔料分散液は、温度条件の変化、室温から高温はいうに及ばず凍結解凍をくりかえしても顔料粒子径の変化はなく、インクジェットプリンタ用インク、筆記具用インクの着色剤として好適に使用できるものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも顔料とアルカリ可溶型樹脂分散剤と界面活性剤と水とを含有することを特徴とする水系顔料分散液。

【請求項2】 黒色顔料がアニリンブラックまたはカーボンブラックであり、カーボンブラックの特性において一次粒子径が30nm以下、BET比表面積が200m²/g以下、DBP吸油量が80ml/100g以下、揮発分が2.0%以下、pHが7.0以上であることを特徴とする請求項1記載の水系顔料分散液。

【請求項3】 黄色系顔料が不溶性型アゾ系、イソインドリノン系、ベンズイミダゾロン系、縮合アゾ系であることを特徴とする請求項1記載の水系顔料分散液。

【請求項4】 赤色系顔料が不溶性型アゾ系、キナクリドン系、ペリレン系、ジオキサジン系であることを特徴とする請求項1記載の水系顔料分散液。

【請求項5】 青色系顔料がフタロシアニン系、インダスレン系であることを特徴とする請求項1記載の水系顔料分散液。

【請求項6】 アルカリ可溶型樹脂分散剤の酸価が100mg (KOH) 以上であることを特徴とする請求項1記載の水系顔料分散液。

【請求項7】 アルカリ可溶型樹脂分散剤を水に溶解させるための中和剤がアルカノールアミンであることを特徴とする請求項1記載の水系顔料分散液。

【請求項8】 界面活性剤が長鎖アルキル基を有するノニオン系でHLB値が14以上であることを特徴とする請求項1記載の水系顔料分散液。

【請求項9】 顔料と界面活性剤と水の混合物を分散機にて分散する工程とその分散液にアルカリ可溶型樹脂分散剤をアルカノールアミンで中和し水に溶解したものを添加し、攪拌して界面活性剤とアルカリ可溶型樹脂分散剤とを吸着交換する工程を有することを特徴とする水系顔料分散液の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、温度条件が変化しても分散の安定な顔料粒径の変化の少ない水系顔料分散液に関し、インクジェットプリンタ用インク、筆記具用インクの着色剤として好適に使用できる水系顔料分散液に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、筆記具用インクやインクジェットプリンタ用インクの着色剤として、染料のかわりに堅牢性に優れることから顔料の利用について多々検討されてきている。顔料は染料と異なり水への溶解性がないため顔料を水中に微粒子で安定に分散することが重要である。一般的には顔料を水に濡れ易くし、顔料の沈降を防止する方法として各種界面活性剤や水性樹脂等を単独あるいは併用して使用し、サンドグラインダー、ボールミ

ル等の分散機を使用して顔料粒子径を微細化する方法が行われている。しかし、筆記具の細管やインクジェットプリンタヘッドの微細なノズルに使用するには安定性が不十分であった。このため特開昭54-10023号公報では顔料、分散剤および水性媒体からなり、分散剤が親水性部分と親油性部分を併有する重合体であり、そして水性媒体が不揮発性の親水性有機溶剤を含有する筆記具用水性インキ組成物。特開昭56-147863号公報では親水性構造部分と疎水性構造部分とを共に有する重合体を含む水性分散媒体中に顔料微粒子を分散してなるインクを使用するインクジェット記録方法。特開昭56-147868号公報では少なくとも顔料、高分子分散剤、陰イオン性界面活性剤を含有する水性媒体からなる記録液。特開昭56-147871号公報では少なくとも顔料、高分子分散剤、非イオン性界面活性剤を含有する水性媒体からなる記録液。特開昭56-155260号、同56-155261号、同56-155262号公報では同系色の顔料と染料を併用して安定性を向上した記録液。特開昭60-26070号公報では顔料、分散剤および水性媒体からなり、分散剤が親水性部分と親油性部分を併有するポリエステルを主成分とする重合体である筆記具用水性インキ組成物。特開昭61-235478号公報では顔料、分散剤および水性媒体からなり、分散剤が親油性部分、カチオン性部分および親水性部分を併有する重合体である筆記および記録用水性顔料インキ組成物。特開平1-301760号公報では高級脂肪酸及び／又はその塩を表面に吸着又は結合させた顔料を、HLBが8以上の非イオン系界面活性剤及び／又は陰イオン系界面活性剤を用いて水中に分散した水性顔料分散体等の発明が開示されている。しかし、いずれも室温から高温にかけての分散安定性はほぼ実現されているが、冷却され凍結してさらに解凍されるような環境下における分散安定性は満足するものではなかった。筆記具用インクについてはエチレングリコール等の低融点高沸点水溶性有機溶剤を多量に混合することにより凍結を防ぐことができるが、インクジェットプリンタ用インクの場合印字のにじみや乾燥速度低下のため多量に添加できないことにより特に凍結、解凍というサイクルにおける安定性が重要となる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 従って本発明は、このような問題点解決するもので、その目的とするところは、温度条件の変化、室温から高温はいうに及ばず凍結解凍をくりかえしても粒子径の変化ない水系顔料分散液に関し、インクジェットプリンタ用インク、筆記具用インクの着色剤として好適に使用できる水系顔料分散液を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は少なくとも顔料とアルカリ可溶型樹脂分散剤と界面活性剤と水とを含有す

10

20

30

40

50

ることを特徴とする水系顔料分散液であり、黒色顔料がアニリンブラックまたはカーボンブラックでありカーボンブラックの特性において一次粒子径が30nm以下、BET比表面積が200m²/g以下、DBP吸油量が80ml/100g以下、揮発分が2.0%以下、pHが7.0以上であり、黄色系顔料が不溶性型アゾ系、イソインドリノン系、ベンズイミダゾロン系、縮合アゾ系であり、赤色系顔料が不溶性型アゾ系、キナクリドン系、ペリレン系ジオキサジン系であり、青色系顔料がフタロシアニン系、インダスレン系であり、アルカリ可溶型樹脂分散剤の酸価が100mg (KOH) 以上で、アルカリ可溶型樹脂分散剤を水に溶解させるための中和剤がアルカノールアミンであり、界面活性剤が長鎖アルキル基を有するノニオン系でHLB値が14以上であることを特徴とし、顔料と界面活性剤と水の混合物を分散機にて分散する工程とその分散液にアルカリ可溶型樹脂分散剤をアルカノールアミンで中和し水に溶解したものを添加し、攪拌して界面活性剤とアルカリ可溶型樹脂分散剤とを吸着交換する工程を有することを特徴とする水系顔料分散液の製造方法を要旨とするものである。

【0005】以下、本発明を詳細に説明する。

【0006】本発明に使用する顔料の選択は本発明において最も重要である。カーボンブラックの性質は一般的に粒子径、表面積、吸油量、揮発分、pHで決定される。粒子径の小さいもの、表面積の小さいもの、吸油量の小さいもの、揮発分の少ないもの、pHの高いものは分散は非常に困難であるが分散状態になると凝集はしにくく安定になるという知見がある（参考文献 カーボンブラック協会編カーボンブラック便覧、三菱化成工業三菱カーボンブラック技術資料、コロムビアカーボン日本インダストリアルプロダクツカーボンブラック、キャボットコーポレーションテクニカルレポート）。本発明はこの知見に基づいたもので、一次粒子径が30nm以下、BET比表面積が200m²/g以下、DBP吸油量が80ml/100g以下、揮発分が2.0%以下、pHが7.0以上のものが最も安定であることを発見した。具体的には三菱化成工業製#850、MCF88、#55、#52、#47、#45、#45L、#44、#33、コロムビアカーボン日本製RAVEN1030BEADS、キャボット社製REGAL660R、REGAL660、REGAL500R、REGAL330R、REGAL330、デグサ社製PRINTEX85、PRINTEX75、PRINTEX55、PRINTEX45、PRINTEX300がある。有機顔料についても同様の観点から選択する。つまり、極性基がなく化学的に安定性の良いものを選択する。具体的には黒色ではアニリンブラック (C. I. Pigment Black 1) がある。黄色系では不溶性型アゾ系としてハンザエロー (C. I. Pigment Yellow 1、同2、同3、同4、同5、同6、同10、同

65等)、ベンジジンエロー (C. I. Pigment Yellow 12、同13、同14、同15、同17等)、イソインドリノン系 (C. I. Pigment Yellow 109、同110)、ベンズイミダゾロン系 (C. I. Pigment Yellow 120)、縮合アゾ系 (C. I. Pigment Yellow 93、同95、同128) がある。赤色系では不溶性型アゾ系 (C. I. Pigment Red 2、同3、同4、同5、同6、同7、同8、同9、同10、同11、同12、同13、同14、同15、同16、同17、同18、同19、同21、同22、同23、同30、同31、同32、同37、同38、同39、同112、同114、同146、同150、同170、同176、同185、同187、同208等)、キナクリドン系 (C. I. Pigment Violet 19、同Red 122等)、ペリレン系 (C. I. Pigment Red 149、同190等)、ジオキサジン系 (C. I. Pigment Violet 23等) がある。青色系ではフタロシアニン系 (C. I. Pigment Blue 15、同16等)、インダスレン系 (C. I. Vat Blue 4、同6等) がある。次に本発明の分散剤について説明する。顔料分散系における分散剤は、顔料が凝集して大きな二次粒子を形成しているものをほぐして一次粒子または小さな二次粒子にすること、このほぐれた粒子が凝集するのを防ぐ二つの効果を持つものである。通常の界面活性剤を分散剤として使用した場合、顔料を水に濡らす効果が高く顔料の二次粒子をほぐすことはできるが、顔料への吸着性とその系の温度変化に著しく影響を受け高温状態では顔料が凝集するのを防ぐことはできない。高分子分散剤の特徴としては、拡散速度が遅いこと、吸着媒表面で分子のセグメントの並びかえが行われることなどのため、吸着平衡に達するのに攪拌しても一昼夜ないし二三日かかる。しかし、高分子の吸着は不可逆吸着になり、温度変化の影響を受けにくく高温状態でも分散状態は安定となる（参考文献 分散技術研究会企画、経営開発センター出版部の分散技術総合資料、株式会社テクノシステム発行の分散凝集の解明と応用技術）。ここで分散媒である水について考察する。水は他の有機溶剤と比較するときわめて異常な性質を持つ。分子量が小さいにもかかわらず融点、沸点は非常に高い。蒸発熱、蒸発のエントロピー変化は異常に高く、融解に際して体積は減少し、密度は3.984℃で極小値をとる。比熱は通常の液体に比して2～5倍の値をもち、誘電率の値およびその温度変化も大きく、また表面張力も大きい。これはすべて水の分子間力が非常に大きく、水素結合によって特有のクラスター構造をもつためと考えられている。液体状態の水は単量体の水と水素結合によりクラスターを作る多量体の水との混合物とみなされる。そして水に溶解した溶質の性質によりこの水の構造に影響がある。有機物質では炭

化水素鎖が大きくなると構造形成を促進する（参考文献株式会社講談社発行の溶剤ハンドブック）。以上のことを前提に鋭意研究した結果、顔料の水分散系での高温から凍結解凍までの広い温度範囲における安定性を確保するためには、温度による水のクラスター構造の変化をできる限り小さくすることが重要であることを発見した。高温状態での顔料分散系の安定性を確保する分散剤としてアルカリ可溶型樹脂分散剤、具体的にはカルボン酸を有するモノマーとスチレンまたはスチレン誘導体により製造された共重合体、より具体的には水に完全に溶解させるためには酸価が100mg (KOH) 以上であることが必要で、ジョンソンポリマー社製ジョンクリル68、同679、同550、同555、同682、同680、同586、同683、同B-36等がある。これらアルカリ可溶型樹脂分散剤を水に溶解させるための中和剤はアルカノールアミンであり、具体的にはモノエタノールアミン、N、N-ジメチルエタノールアミン、N、N-ジエチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-ブチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等がある。本発明に使用する界面活性剤は長鎖アルキル基を有するノニオン系で水に完全に溶解させるためにHLB値が14以上であることが必要である。このノニオン系界面活性剤は本発明の顔料を水に分散させ、アルカリ可溶型樹脂分散剤と吸着交換が行われた後、水中に溶解してその長鎖アルキル基により水のクラスター構造形成を確実にし、凍結、解凍というサイクルにおいて本発明の顔料分散液を安定にするものである。具体的に*

| | |
|--|-------|
| カーボンプラック(三菱化成工業社製#45L) | 15.0% |
| ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル(日光ケミカル社製BC-20TX (HLB値 17.0)) | 2.5% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サーフノール440 1%水溶液) | 5.0% |
| イオン交換水 | 77.5% |

【0010】上記組成を攪拌混合後、アイガーミルにて分散した。この分散液100部にジョンソンポリマー社製ジョンクリル683（酸価150、分子量7300）を当量のトリエタノールアミンでイオン交換水に20%濃度で溶解した水溶液を15部加え、72時間室温で攪※

| | |
|--|-------|
| カーボンプラック(テグサ社製ブリンテックス55) | 15.0% |
| ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル(第一工業製薬社製ノイロンEA150 (HLB値 15.0)) | 2.2% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サーフノール440 1%水溶液) | 5.0% |
| イオン交換水 | 77.8% |

【0013】上記組成を攪拌混合後、コボールミルにて分散した。この分散液100部にジョンソンポリマー社製ジョンクリル550（酸価200、分子量7500）を当量のモノエタノールアミンでイオン交換水に20%濃度で溶解した水溶液を18部加え、72時間室温で攪★

| | |
|--|-------|
| アリンブラック(C.I.Pigment Black 1 ICI社製モナライトファーストブラックBX) | 20.0% |
| ポリオキシエチレンアルキルステアリン酸エステル(日光ケミカル社製MYS-55 (HLB値 18.8)) | 5.0% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サーフノール440 1%水溶液) | 30.0% |
| イオン交換水 | 45.0% |

【0016】上記組成を攪拌混合後、ナノマイザーにて 50 分散した。この分散液100部にジョンソンポリマー社

* はポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルがある。次に本発明の水系顔料分散液の製造方法を説明する。まず顔料と界面活性剤の比率を決定する。そのためには顔料と水の混合物をビーズミルにて分散しながら界面活性剤の10%程度の濃度の水溶液を徐々に添加し、粒径が小さくなると同時に最も粘度の低くなった比率に決定する。なおビーズミルで分散する場合泡の発生を抑制するために少量の消泡剤を添加できる。顔料と界面活性剤の比率を決定したのち近年注目されている微細オリフィス内で超高速に加速して顔料同士を衝突させ分散するナノマイザー株式会社のナノマイザーやマイクロフルイデックスコーポレーションのマイクロフルイダイザー等も洗浄時のオリフィスの目つまりの危険性を配慮する必要なく使用できる。その分散液にアルカリ可溶型樹脂分散剤をアルカノールアミンで中和し水に溶解した溶液を加え、72時間程度室温にて攪拌して本発明の水系顔料分散液とする。顔料とアルカリ可溶型樹脂分散剤の比率は20%程度が良い。

【0007】

【実施例】以下の実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0008】実施例1

【0009】

【表1】

※ 拌して、遠心分離機で巨大粒子を除いて本発明の水系顔料分散液とした。

【0011】実施例2

【0012】

【表2】

★ 拌して、遠心分離機で巨大粒子を除いて本発明の水系顔料分散液とした。

【0014】実施例3

【0015】

【表3】

製ジョンクリル555 (酸価200 分子量5000) * 分散液とした。
 を当量のジエタノールアミンでイオン交換水に20%濃 【0017】実施例4
 度で溶解した水溶液を15部加え、72時間室温で攪拌 【0018】
 して、遠心分離機で巨大粒子を除いて本発明の水系顔料* 【表4】

不溶型ア系顔料

(C.I. Pigment Yellow 17 大日本インキ化学工業社製KET YELLOW 403) 20.0%
 ポリキシレンサルフェート(日光ケミカル社製BC-20TX (HLB値 17.0)) 4.5%
 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サーフノール440 1%水溶液) 30.0%
 イオン交換水 45.5%

【0019】上記組成を攪拌混合後、アイガーミルにて 10※ 拌して、遠心分離機で巨大粒子を除いて本発明の水系分
 散した。この分散液100部にジョンソンポリマー社 分散液とした。
 製ジョンクリル683 (酸価150 分子量7300) 【0020】実施例5
 を当量のトリエタノールアミンでイオン交換水に20% 【0021】
 濃度で溶解した水溶液を20部加え、72時間室温で攪※ 【表5】

不溶型リ系顔料

(C.I. Pigment Yellow 109 三井化学工業社製リガジンII-2ELT) 20.0%
 ポリキシレンサルフェート(第一工業製薬社製リガジンIX400 (HLB値 20.0)) 5.0%
 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サーフノール82 1%水溶液) 30.0%
 イオン交換水 45.0%

【0022】上記組成を攪拌混合後、コボールミルにて 20★ 時間室温で攪拌して、遠心分離機で巨大粒子を除いて本
 分散した。この分散液100部にジョンソンポリマー社 発明の水系分散液とした。
 製ジョンクリル586 (酸価105 分子量3100) 【0023】実施例6
 を当量のN, N-ジメチルエタノールアミンでイオン交 【0024】
 換水に20%濃度で溶解した水溶液を25部加え、72★ 【表6】

不溶型ベ系顔料

(C.I. Pigment Yellow 120 ベキ社製PVファーストII-H2501) 20.0%
 ポリキシレンサルフェート(第一工業製薬社製リガジンEA152 (HLB値 15.0)) 4.0%
 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サーフノール82 1%水溶液) 30.0%
 イオン交換水 46.0%

【0025】上記組成を攪拌混合後、ナノマイザーにて 30☆ 室温で攪拌して、遠心分離機で巨大粒子を除いて本発明
 分散した。この分散液100部にジョンソンポリマー社 の水系分散液とした。
 製ジョンクリルB36 (酸価250 分子量6800) 【0026】実施例7
 を当量のN-ブチルジエタノールアミンでイオン交換水 【0027】
 に20%濃度で溶解した水溶液を20部加え、72時間☆ 【表7】

縮合ア系顔料(C.I. Pigment Yellow 93 ベキ社製カマールII-3G) 20.0%
 ポリキシレンサルフェート(日光ケミカル社製BO20 (HLB値 17.0)) 4.5%
 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サーフノール440 1%水溶液) 30.0%
 イオン交換水 45.5%

【0028】上記組成を攪拌混合後、コボールミルにて ◆ 時間室温で攪拌市手、遠心分離機で巨大粒子を除いて本
 分散した。この分散液100部にジョンソンポリマー社 40 発明の水系分散液とした。
 製ジョンクリル682 (酸価235 分子量1600) 【0029】実施例8
 を当量のN, N-ジエチルエタノールアミンでイオン交 【0030】
 換水に20%濃度で溶解した水溶液を30部加え、72◆ 【表8】

不溶型ア系顔料(C.I. Pigment Red 146 ベキ社製パーマントカーミンFBB02) 20.0%
 ポリキシレンサルフェート(第一工業製薬社製リガジンEA-142 (HLB値14.0)) 5.5%
 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サーフノール82 1%水溶液) 30.0%
 イオン交換水 44.5%

【0031】上記組成を攪拌混合後、アイガーミルにて を当量のモノエタノールアミンでイオン交換水に20%
 分散した。この分散液100部にジョンソンポリマー社 濃度で溶解した水溶液を20部加え、72時間室温で攪
 製ジョンクリル68 (酸価195 分子量10000) 50 拌して、遠心分離機で巨大粒子を除いて本発明の水系顔

料分散液とした。

【0032】実施例9

* 【0033】

* 【表9】

メクリン系顔料

| | |
|--|-------|
| (C.I. Pigment Violet 19 大日本インキ化学工業社製KET RED 336) | 20.0% |
| ポリオキシエチレンフェニル(日光ケミカル社製BC-20TX (HLB値 17.0)) | 4.7% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サーフノール440 1%水溶液) | 30.0% |
| イオン交換水 | 45.3% |

【0034】上記組成を攪拌混合後、アイガーミルにて分散した。この分散液100部にジョンソンポリマー社

※ 拌して、遠心分離機で巨大粒子を除いて本発明の水系顔料分散液とした。

製ジョングリル683 (酸価150 分子量7300) 10

【0035】実施例10

を当量のトリエタノールアミンでイオン交換水に20%

【0036】

濃度で溶解した水溶液を20部加え、72時間室温で攪※

【表10】

| | |
|--|-------|
| ベリル系顔料(C.I. Pigment Red 224 株式会社「バグ」社製「バグ」レッドBPT) | 20.0% |
| ポリオキシエチレンフェニル(日光ケミカル社製MYS-55 (HLB値 18.0)) | 5.0% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サーフノール440 1%水溶液) | 30.0% |
| イオン交換水 | 45.0% |

【0037】上記組成を攪拌混合後、アイガーミルにて分散した。この分散液100部にジョンソンポリマー社

★ 室温で攪拌して、遠心分離機で巨大粒子を除いて本発明の水系顔料分散液とした。

製ジョングリル68 (酸価190 分子量10000)

【0038】実施例11

を当量のN-ブチルジエタノールアミンでイオン交換水 20

【0039】

に20%濃度で溶解した水溶液を20部加え、72時間★

【表11】

ジカザン系顔料

| | |
|---|-------|
| (C.I. Pigment Violet 37 株式会社「バグ」社製「バグ」バイオレットB) | 20.0% |
| ポリオキシエチレンフェニル(第一工業製薬社製「バグ」ET189 (HLB値 18.0)) | 4.5% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サーフノール82 1%水溶液) | 30.0% |
| イオン交換水 | 45.5% |

【0040】上記組成を攪拌混合後、コボールミルにて分散した。この分散液100部にジョンソンポリマー社

☆ 室温で攪拌して、遠心分離機で巨大粒子を除いて本発明の水系顔料分散液とした。

製ジョングリル68 (酸価190 分子量10000)

【0041】実施例12

を当量のN-ブチルジエタノールアミンでイオン交換水 30

【0042】

に20%濃度で溶解した水溶液を20部加え、72時間☆

【表12】

ブルーアン系顔料

| | |
|---|-------|
| (C.I. Pigment Blue 15:3 大日本インキ化学工業社製KET BLUE 104) | 20.0% |
| ポリオキシエチレンフェニル(日光ケミカル社製BC-20TX (HLB値 17.0)) | 4.7% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サーフノール82 1%水溶液) | 30.0% |
| イオン交換水 | 45.3% |

【0043】上記組成を攪拌混合後、アイガーミルにて分散した。この分散液100部にジョンソンポリマー社

◆ 拌して、遠心分離機で巨大粒子を除いて本発明の水系顔料分散液とした。

製ジョングリル68 (酸価195 分子量10000)

【0044】実施例13

を当量のトリエタノールアミンでイオン交換水に20% 40

【0045】

濃度で溶解した水溶液を20部加え、72時間室温で攪◆

【表13】

インダス系顔料

| | |
|---|-------|
| (C.I. Vat Blue 4 株式会社「バグ」社製「バグ」ブルーA3R) | 20.0% |
| ポリオキシエチレンフェニル(日光ケミカル社製OP-30 (HLB値 20.0)) | 5.0% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サーフノール82 1%水溶液) | 30.0% |
| イオン交換水 | 45.0% |

【0046】上記組成を攪拌混合後、アイガーミルにて分散した。この分散液100部にジョンソンポリマー社

拌して、遠心分離機で巨大粒子を除いて本発明の水系顔料分散液とした。

製ジョングリル679 (酸価200 分子量7000)

【0047】比較例1

を当量のモノエタノールアミンでイオン交換水に20%

【0048】

濃度で溶解した水溶液を20部加え、72時間室温で攪 50

【表14】

| | |
|--|-------|
| カーボンブラック(三菱化成工業社製MA-100) | 15.0% |
| ポリオキシエチレンポリアーテル(日光ケミカル社製BC-20TX (HLB値17.0)) | 2.5% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サーフイナル440 1%水溶液) | 5.0% |
| イオン交換水 | 77.5% |

【0049】上記組成を攪拌混合後、アイガーミルにて分散した。この分散液100部にジョンソンポリマー社製ジョンクリル683(酸価150、分子量7300)を当量のトリエタノールアミンでイオン交換水に20%濃度で溶解した水溶液を15部加え、72時間室温で攪*

* 拌して、遠心分離機で巨大粒子を除いた。

【0050】比較例2

【0051】

【表15】

| | |
|--|-------|
| カーボンブラック(三菱化成工業社製#45L) | 15.0% |
| ジョンソンポリマー社製ジョンクリル683(酸価150 分子量7300) | |
| を当量のトリエタノールアミンでイオン交換水に20%濃度で溶解した水溶液 | 15.0% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サーフイナル440 1%水溶液) | 5.0% |
| イオン交換水 | 77.5% |

【0052】上記組成を攪拌混合後、アイガーミルにて分散し、遠心分離機で巨大粒子を除いた。

※ 【0054】

【表16】

【0053】比較例3 ※

| | |
|--|-------|
| カーボンブラック(テグサ社製プロテックス55) | 15.0% |
| ポリオキシエチレンポリアーテル(第一工業製薬社製ノイゲンEA 150 (HLB値15.0)) | 2.2% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サーフイナル440 1%水溶液) | 5.0% |
| イオン交換水 | 77.8% |

【0055】上記組成を攪拌混合後、コボールミルにて分散し、遠心分離機で巨大粒子を除いた。

★ 【0057】

【表17】

【0056】比較例4 ★

| | |
|---|-------|
| アグレーキ系顔料 | |
| (C.I.Pigment Red 57:1 大日本インキ化学工業社製KET RED306) | 20.0% |
| ポリオキシエチレンポリアーテル(第一工業製薬社製ノイゲンEA-142 (HLB値 14.0)) | 5.5% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サーフイナル82 1%水溶液) | 30.0% |
| イオン交換水 | 44.5% |

【0058】上記組成を攪拌混合後、アイガーミルにて分散した。この分散液100部にジョンソンポリマー社製ジョンクリル68(酸価195 分子量10000)を当量のモノエタノールアミンでイオン交換水に20%濃度で溶解した水溶液を20部加え、72時間室温で攪☆

30☆ 拌して、遠心分離機で巨大粒子を除いた。

【0059】比較例5

【0060】

【表18】

| | |
|---|-------|
| アグレーキ系顔料(C.I.Pigment Red 48:2 八ヶ岳化学工業社製ルガライトC2B) | 20.0% |
| ポリオキシエチレンポリアーテル(第一工業製薬社製ノイゲンEA-142 (HLB値 14.0)) | 5.5% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サーフイナル82 1%水溶液) | 30.0% |
| イオン交換水 | 44.5% |

【0061】上記組成を攪拌混合後、アイガーミルにて分散し、遠心分離機で巨大粒子を除いた。

◆ 【0063】

40 【表19】

【0062】比較例6 ◆

| | |
|--|-------|
| 不溶型アグ系顔料 | |
| (C.I.Pigment Yellow 17 大日本インキ化学工業社製KET YELLOW 403) | 20.0% |
| ポリオキシエチレンポリアーテル(日光ケミカル社製BC-20TX (HLB値 17.0)) | 4.5% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サーフイナル440 1%水溶液) | 30.0% |
| イオン交換水 | 45.5% |

【0064】上記組成を攪拌混合後、アイガーミルにて分散し、遠心分離機で巨大粒子を除いた。

【0066】

【表20】

【0065】比較例7

| | |
|---|-------|
| マロアン系顔料 (C.I. Pigment Blue 15:3 大日本化学工業社製KET BLUE 104) | 20.0% |
| ジョンソン社製ジョンクリル683(酸価150 分子量7300) | |
| を当量のトリエタールアミンでイオン交換水に20%濃度で溶解した水溶液 | 15.0% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サーフナル82 1%水溶液) | 30.0% |
| イオン交換水 | 45.3% |

【0067】上記組成を攪拌混合後、アイガーミルにて分散し、遠心分離機で巨大粒子を除いた。

【0068】実施例1～13、比較例1～7の水系顔料分散液を井内盛栄堂社製テフロンサンプル瓶に入れ、70℃及び-20℃と室温の凍結解凍サイクルを行い、顔料の粒径変化やその他性状について観察した。実施例1～13の本発明の水系分散液は70℃60日、-20℃室温の凍結解凍30サイクル60日においてなんら問題を発生しなかった。比較例1の分散液は70℃40日で顔料粒子の凝集が発生した。また、-20℃室温の凍結解凍では12サイクル24日で顔料粒子の凝集が発生した。比較例2の分散液は分散時間が実施例1の2倍必要であった。70℃45日で顔料の凝集が発生した。また、-20℃室温の凍結解凍では7サイクル14日で顔料粒子の凝集が発生した。比較例3の分散液は70℃7日で顔料粒子の凝集が発生した。また、-20℃室温の凍結解凍では8サイクル16日で顔料粒子の凝集が発生した。比較例4の分散液は室温4日で粘度増加が激しかった。比較例5の分散液は70℃20日で顔料粒子の凝集が発生した。また、-20℃室温の凍結解凍では7サ

イクル14日で顔料粒子の凝集が発生した。比較例6の分散液は70℃23日で顔料粒子に凝集が発生した。また、-20℃室温の凍結解凍では9サイクル18日で顔料粒子の凝集が発生した。比較例7の分散液は分散時間が実施例12の1.5倍必要とした。70℃25日で顔料粒子の凝集が発生した。また、-20℃室温の凍結解凍では8サイクル16日で顔料粒子の凝集が発生した。さらに、実施例1～13の水系顔料分散液を用いて顔料濃度を3%、ジエチレングリコール5%に調整したインクをセイコーエプソン社製MJ-500インクジェットプリンタに使用したところ印字状態はなんら問題はなかった。またそのインクを市販の水性ボールペンに使用したところ筆記状態はなんら問題はなかった。

【0069】

【発明の効果】本発明の水系顔料分散液は、温度条件の変化、室温から高温はいうに及ばず凍結解凍をくりかえしても顔料粒子径の変化はなく、インクジェットプリンタ用インク、筆記具用インクの着色剤として好適に使用できるものである。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-073787

(43)Date of publication of application : 19.03.1996

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

C09D 11/16

C09D 17/00

(21)Application number : 06-208897

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 01.09.1994

(72)Inventor : SHINOZUKA SHOICHI
TSUCHIYA KYO

(54) AQUEOUS PIGMENT DISPERSION AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an aqueous pigment dispersion desirable as an ink colorant by mixing a pigment with an alkali-soluble resin dispersant, a surfactant and water.

CONSTITUTION: This production process consists of dispersing a mixture comprising a pigment in which the black pigment is aniline black or carbon black, the yellow pigment is an insoluble azo, isoindolinone, benzimidazolone or condensed azo pigment, and the red pigment is an insoluble azo, quinacridone perillene or dioxazine pigment, and the blue pigment is a phthalocyanine or indanthrene dye, a nonionic long-chain-alkyl-containing surfactant having an HLB of 14 or above and water with a grinding mill, adding a solution prepared by neutralizing an alkali-soluble resin dispersant having an acid value of 100mg(KOH) or above with an alkanolamine and dissolving the product dissolved in water to the above dispersion and adsorptively exchanging the surfactant for the alkali-soluble resin dispersant under agitation.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Drainage system pigment distribution liquid characterized by containing a pigment, alkali meltable type pitch powder, a surfactant, and water at least.

[Claim 2] Drainage system pigment distribution liquid according to claim 1 with which black pigment is an aniline black or carbon black, and the diameter of a primary particle is characterized by 80nm / 100g or less, and volatile matter being [30nm or less and a BET specific surface area / 2.0% or less and pH] 7.0 or more for below 200m²/g and DBP oil absorption in the property of carbon black.

[Claim 3] Drainage system pigment distribution liquid according to claim 1 characterized by yellow system pigments being an insoluble type azo system, an isoindolinone system, a benzimidazolone system, and a condensation azo system.

[Claim 4] Drainage system pigment distribution liquid according to claim 1 characterized by red system pigments being an insoluble type azo system, a Quinacridone system, a perylene system, and a dioxazine system.

[Claim 5] Drainage system pigment distribution liquid according to claim 1 characterized by blue system pigments being a phthalocyanine system and the Indus Wren system.

[Claim 6] Drainage system pigment distribution liquid according to claim 1 characterized by the acid number of alkali meltable type pitch powder being more than 100mg (KOH).

[Claim 7] Drainage system pigment distribution liquid according to claim 1 characterized by the neutralizer for dissolving alkali meltable type pitch powder in water being an alkanolamine.

[Claim 8] Drainage system pigment distribution liquid according to claim 1 characterized by an HLB value being 14 or more by the Nonion system in which a surfactant has a long-chain alkyl group.

[Claim 9] The manufacture method of the drainage system pigment distribution liquid characterized by having the process which adds and stirs what neutralized alkali meltable type pitch powder by the alkanolamine in a pigment, a surfactant, the process that distributes the mixture of water in a disperser, and its distributed liquid, and was dissolved in water, and carries out adsorption exchange of a surfactant and the alkali meltable type pitch powder.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the drainage system pigment distribution liquid which can be suitably used as a coloring agent of the ink for ink jet printers, and the ink for writing implements about drainage system pigment distribution liquid with little change of a stable pigment particle size of distribution, even if temperature conditions change.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, as a coloring agent of the ink for writing implements, or the ink for ink jet printers, since it excels in robustness instead of a color, use of a pigment has been considered plentifully. Since a pigment does not have the solubility to water unlike a color, it is important for it to distribute a pigment stably by the particle underwater. As a method of making it easy to get a pigment wet in water generally, and preventing sedimentation of a pigment, in various surfactants, the aqueous resin, etc., it is used together and used independently or the method of making a pigment particle diameter detailed using dispersers, such as a Sand grinder and a ball mill, is performed. However, stability was inadequate for using it for a nozzle with detailed capillary of a writing implement and ink jet printer head. For this reason, the writing implement with which it is the polymer in which it becomes from a pigment, a dispersant, and an aqueous medium in JP,54-10023,A, and a dispersant has a hydrophilic portion and a lipophilic property portion simultaneously, and an aqueous medium contains the nonvolatile hydrophilic organic solvent -- service water -- a sex ink constituent. The ink-jet record method which uses the ink which comes to distribute a pigment particle into the water nature powder medium containing the polymer which has a part for a part for the hydrophilic structured division, and the hydrophobic structured division in both JP,56-147863,A. Record liquid which consists of an aqueous medium which contains a pigment, a macromolecule dispersant, and an anionic detergent at least in JP,56-147868,A. Record liquid which consists of an aqueous medium which contains a pigment, a macromolecule dispersant, and a nonionic surfactant at least in JP,56-147871,A. JP,56-155260,A, 56-155261, record liquid that used the pigment and color of an affiliated color together in the 56-155262 official report, and improved stability. the writing implement which is the polymer which makes a principal component the polyester with which it consists of a pigment, a dispersant, and an aqueous medium in JP,60-26070,A, and a dispersant has a hydrophilic portion and a lipophilic property portion simultaneously -- service water -- a sex ink constituent. The note and the watercolor-pigment ink constituent for record which are the polymer in which it becomes from a pigment, a dispersant, and an aqueous medium in JP,61-235478,A, and a dispersant has simultaneously a lipophilic property portion, a cation nature portion, and a hydrophilic portion. In JP,1-301760,A, invention of a watercolor-pigment dispersing element etc. whose HLB distributed underwater the pigment which adsorbs or combined a higher fatty acid and/or its salt with the front face using eight or more non-ion system surfactants and/or the anion system surfactant is indicated. However, although distributed stability which applies all to an elevated temperature from a room temperature was realized mostly, the distributed stability under environment which is cooled, freezes and is thawed further was not what is satisfied. Although a freeze can be prevented by mixing low melting point quantity boiling point water-soluble organic solvents, such as ethylene glycol, so much about the ink for writing implements, the stability in a cycle called a freeze and defrosting becomes important especially by the ability not adding in a large quantity because of bleeding of printing, or a rate-of-drying fall in the case of the ink for ink jet printers.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the place which carries out trouble solution and such makes this invention the purpose is offering the drainage system pigment distribution liquid which can use it suitably about the drainage system pigment distribution liquid of a particle diameter which is not changeable as a coloring agent of the ink for ink jet printers, and the ink for writing implements by an elevated temperature not reaching for saying from change of temperature conditions, and a room temperature even if it obtains freeze defrosting in Japanese common chestnut and carries out it.

[0004]

[Means for Solving the Problem] It is the drainage system pigment distribution liquid characterized by this invention containing a pigment, alkali meltable type pitch powder, a surfactant, and water at least. Black pigment is an aniline black or carbon black, and it sets in the property of carbon black. the diameter of a primary particle 30nm or less, DBP oil absorption below 200m²/g 80ml / 100g or less, [a BET specific surface area] Volatile matter is 2.0% or less, and pH is 7.0 or more. a yellow system pigment An insoluble type azo system, They are an isoindolinone system, a benzimidazolone system, and a

condensation azo system. a red system pigment An insoluble type azo system, It is a Quinacridone system and a perylene system dioxazine system, and blue system pigments are a phthalocyanine system and the Indus Wren system. the acid number of alkali meltable type pitch powder above 100mg (KOH) The neutralizer for dissolving alkali meltable type pitch powder in water is an alkanolamine. It is characterized by an HLB value being 14 or more by the Nonion system in which a surfactant has a long-chain alkyl group. What neutralized alkali meltable type pitch powder by the alkanolamine in a pigment, a surfactant, the process that distributes the mixture of water in a disperser, and its distributed liquid, and was dissolved in water is added. Let the manufacture method of the drainage system pigment distribution liquid characterized by having the process which stirs and carries out adsorption exchange of a surfactant and the alkali meltable type pitch powder be a summary. [0005] Hereafter, this invention is explained in detail.

[0006] Selection of the pigment used for this invention is the most important in this invention. Generally the property of carbon black is determined by a particle diameter, the surface area, oil absorption, volatile matter, and pH. The small thing of a particle diameter, what has a small surface area, what has small oil absorption, what has few volatile matter, although distribution is very difficult, when what has high pH will be in a distributed state, condensation has the knowledge of becoming stable it being hard to carry out (the carbon black handbook edited by the bibliography carbon black association --) Mitsubishi Kasei industrial Mitsubishi carbon black engineering data, colon BIYAN Carbon Japan Industrial products carbon black, the Cabot Corporation technical report. this invention is a thing based on this knowledge, and the diameter of a primary particle discovered that 2.0% or less and pH had [30nm or less, BET specific surface area, or below 200m²/g and DBP oil absorption / 80ml / 100g or less, and volatile matter] 7.0 or more most stable things. concrete -- the product made from the Mitsubishi Kasei industry -- #850, MCF88, #55, #52, #47, and # -- 45, #45L, #44, #33, colon BIYAN carbon Japanese-made RAVEN1030BEADS, and REGALby Cabot Corp. 660R, and REGAL660 and REGAL500 -- R and REGAL330 -- there are R, REGAL330, and Degussa AG make PRINTEX85, PRINTEX75, PRINTEX55, PRINTEX45, and PRINTEX300 It chooses from a viewpoint with the same said of an organic pigment. That is, there is no polar group and what has good stability is chosen chemically. If specifically black, there is an aniline black (C. I.Pigment Black 1). a yellow system -- as an insoluble type azo system -- a Hansa Yellow (C. -- I.Pigment Yellow 1 -- said -- 2 -- said -- 3 -- said -- 4 -- said -- 5 -- said -- 6 -- said -- 10 and these 65 grades) -- benzidine yellow (C. -- I.Pigment Yellow 12 -- said -- 13 -- said -- 14 -- said -- 15 and these 17 grades) -- isoindolinone a system (C. -- I.Pigment Yellow 109 -- said -- 110) -- there are a bends imidazolone system (C. I.Pigment Yellow 120) and a condensation azo system (C. -- I.Pigment Yellow93 -- said -- 95 -- said -- 128) At a red system, it is an insoluble type azo system (C.). [I.Pigment] Red 2 -- said -- 3 -- said -- 4 -- said -- 5 -- said -- 6 -- said -- 7 -- said -- 8 -- said -- 9 -- said -- 10 -- said -- 11 -- said -- 12 -- said -- 13 -- said -- 14 -- said -- 15 -- said -- 16 -- said -- 17 -- said -- 18 -- said -- 19 -- said -- 21 -- said -- 22 -- said -- 23 -- said -- 30 -- said -- 31 -- said -- 32 -- said -- 37 -- said -- said -- 170 -- said -- 176 -- said -- 185 -- said -- 187, these 208 grades, and a Quinacridone system (C. I.Pigment Violet 19, this Red122 grade) -- There are a perylene system (C. I.PigmentRed 149, these 190 grades) and a dioxazine system (C. I.Pigment Violet 23 grade). By the blue system, there are a phthalocyanine system (C. I.Pigment Blue 15, these 16 grades) and an Indus Wren system (C. I.Vat Blue 4, these 6 grades). Next, the dispersant of this invention is explained. The dispersant in a pigment-content powder system has two effects which prevent unfolding what a pigment condenses and forms the big aggregated particle, and making it a primary particle or a small aggregated particle, and this particle that got loose condensing. Although the effect of soaking a pigment in water can unfold the aggregated particle of a pigment highly when the usual surfactant is used as a dispersant, it cannot prevent the adsorptivity to a pigment receiving influence in the temperature change of the system remarkably, and a pigment condensing in the state of an elevated temperature. As a feature of a macromolecule dispersant, for that a diffusion rate is slow, the list or ** of a segment of a molecule being performed on an adsorbent front face, etc., although an adsorption equilibrium is reached, even if it stirs, there is no one whole day and night, and it takes 23 day. however, adsorption of a macromolecule turns into an irreversible adsorption and becomes stable a distributed state] also in the state of an elevated temperature that it is hard to be influenced of a temperature change (the distributed technical synthesis data of a bibliography distribution technical study group plan and management development pin center,large publication section publication, an elucidation and applied technology of distributed condensation of incorporated company techno system issue) The water which is a dispersion medium here is considered. Water has a very unusual property as compared with other organic solvents. Although molecular weight is small, the melting point and the boiling point are very high. Evaporation heat and entropy change of evaporation are unusually high, volume decreases on the occasion of dissolution, and density takes the minimal value at 3.984 degrees C. The specific heat has one 2 to 5 times the value of this as compared with the usual liquid, and the value of a dielectric constant and its temperature change are also large, and its surface tension is also large. This all has the very large intermolecular force of water, and is considered because it has characteristic cluster structure by hydrogen bond. It is considered that the water of a liquid state is mixture with the water of the polymer which makes a cluster by the water and hydrogen bond of a monomer. And it has influence on the structure of this water with the property of the solute which dissolved in water. In an organic substance, if a hydrocarbon chain becomes large, structure formation will be promoted (solvent handbook of bibliography Kodansha Issue). As a result of inquiring wholeheartedly on the assumption that the above thing, in order to secure the stability in the latus temperature requirement from the elevated temperature in the moisture powder system of a pigment to freeze defrosting, it discovered that the thing which like change of the cluster structure of the water by temperature as much as possible and to abolish was important. As a dispersant which secures the pigment-content powder stability of a system in an elevated-temperature state, alkali meltable type pitch powder, It is required for the acid number to be more than 100mg (KOH), in order to make it more

specifically dissolve in water completely, the copolymerization object manufactured with the monomer which specifically has a carboxylic acid, styrene, or the styrene derivative, and the JON krill 68 by the Johnson polymer company -- said -- 679 -- said -- 550 -- said -- 555 -- said -- 682 -- said -- 680 -- said -- 586 -- said -- there are 683 and this B-36 grade The neutralizer for dissolving these alkali meltable type pitch powder in water is an alkanolamine, and specifically has monoethanolamine, N, and N-dimethylethanolamine, N, and N-diethyl ethanolamine, a diethanolamine, N-butyl diethanolamine, a triethanolamine, etc. The surfactant used for this invention requires that an HLB value should be 14 or more, in order to make it dissolve in water completely by the Nonion system which has a long-chain alkyl group. After making water distribute the pigment of this invention and performing adsorption exchange with alkali meltable type pitch powder, this Nonion system surfactant dissolves underwater, ensures cluster structure formation of water by the long-chain alkyl group, and makes the pigment distribution liquid of this invention stability in a cycle called a freeze and defrosting. Specifically, there are polyethylene glycol fatty acid ester, polyoxyethylene alkyl ether, and polyoxyethylene alkyl phenyl ether. Next, the manufacture method of the drainage system pigment distribution liquid of this invention is explained. The ratio of a pigment and a surfactant is determined first. While a bead mill distributes the mixture of a pigment and water for that purpose, the solution of about 10% of concentration of a surfactant is added gradually and particle size becomes small, it is decided that it will be the ratio which became the lowest [viscosity]. In addition, when a bead mill distributes, in order to suppress generating of a bubble, a little defoaming agent can be added. After determining the ratio of a pigment and a surfactant, a nano mizer of nano mizer incorporated company, a Micro fluidizer of Micro Sieve DEKKUSU Corporation, etc. which accelerate to ultra high-speed within the detailed orifice which attracts attention in recent years, and pigments are made to collide, and are distributed do not need to consider the danger of eye jamming of the orifice at the time of washing, and can use it. The solution which neutralized alkali meltable type pitch powder by the alkanolamine in the distributed liquid, and dissolved in water is added, and it stirs at a room temperature for about 72 hours, and considers as the drainage system pigment distribution liquid of this invention. About 20% of the ratio of a pigment and alkali meltable type pitch powder is good.

[0007]

[Example] Although the following examples explain this invention to a detail further, this invention is not limited to these examples.

[0008] Example 1. [0009]

[Table 1]

| | |
|--|-------|
| カーボンブラック(三菱化成工業社製#45L) | 15.0% |
| ポリオキシエチレンポリエーテル(日光ケミカル社製BC-20TX (HLB値 17.0)) | 2.5% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サーフノール440 1%水溶液) | 5.0% |
| イオン交換水 | 77.5% |

[0010] The above-mentioned composition was distributed by Eiger Mill after stirring mixture. The solution which dissolved the JON krill 683 (acid number 150, molecular weight 7300) by the Johnson polymer company in this distributed liquid 100 section by the triethanolamine of the equivalent, and dissolved in ion exchange water by concentration 20% was stirred at 15 ***** and the 72-hour room temperature, and it considered as the drainage system pigment distribution liquid of this invention except for the giant particle with the centrifugal separator.

[0011] Example 2. [0012]

[Table 2]

| | |
|--|-------|
| カーボンブラック(テグサ社製プロンテックス55) | 15.0% |
| ポリオキシエチレンポリエーテル(第一工業製薬社製ノイゲンEA150 (HLB値 15.0)) | 2.2% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サーフノール440 1%水溶液) | 5.0% |
| イオン交換水 | 77.8% |

[0013] The above-mentioned composition was distributed in KOBORUMIRU after stirring mixture. The solution which dissolved the JON krill 550 (acid number 200, molecular weight 7500) by the Johnson polymer company in this distributed liquid 100 section by the monoethanolamine of the equivalent, and dissolved in ion exchange water by concentration 20% was stirred at 18 ***** and the 72-hour room temperature, and it considered as the drainage system pigment distribution liquid of this invention except for the giant particle with the centrifugal separator.

[0014] Example 3. [0015]

[Table 3]

| | |
|--|-------|
| アクリンブラック(C.I.Pigment Black 1 ICI社製モライトファーストブラックBX) | 20.0% |
| ポリオキシエチレンポリエーテル(日光ケミカル社製MYS-55 (HLB値 18.8)) | 5.0% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サーフノール440 1%水溶液) | 30.0% |
| イオン交換水 | 45.0% |

[0016] The above-mentioned composition was distributed in the nano mizer after stirring mixture. The solution which dissolved the JON krill 555 (acid-number 200 molecular weight 5000) by the Johnson polymer company in this distributed liquid 100 section by the diethanolamine of the equivalent, and dissolved in ion exchange water by concentration 20% was stirred at 15 ***** and the 72-hour room temperature, and it considered as the drainage system pigment distribution liquid of this invention except for the giant particle with the centrifugal separator.

[0017] Example 4. [0018]

[Table 4]

不溶型ア系顔料

| | |
|--|-------|
| (C.I. Pigment Yellow 17 大日本インキ化学工業社製KET YELLOW 403) | 20.0% |
| ポリオキシエチレンセチルアルコール(日光ケミカル社製BC-20TX (HLB値 17.0)) | 4.5% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サファイナル440 1%水溶液) | 30.0% |
| イオン交換水 | 45.5% |

[0019] The above-mentioned composition was distributed by Eiger Mill after stirring mixture. The solution which dissolved the JON krill 683 (acid-number 150 molecular weight 7300) by the Johnson polymer company in this distributed liquid 100 section by the triethanolamine of the equivalent, and dissolved in ion exchange water by concentration 20% was stirred at 20 ***** and the 72-hour room temperature, and it considered as the drainage system distribution liquid of this invention except for the giant particle with the centrifugal separator.

[0020] Example 5. [0021]

[Table 5]

イソントリン系顔料

| | |
|---|-------|
| (C.I. Pigment Yellow 109 三井化学工業社製イソントリン-2GLT) | 20.0% |
| ポリオキシエチレンセチルアルコール(第一工業製薬社製ノイゲンYX400 (HLB値 20.0)) | 5.0% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サファイナル82 1%水溶液) | 30.0% |
| イオン交換水 | 45.0% |

[0022] The above-mentioned composition was distributed in KOBORUMIRU after stirring mixture. The solution which dissolved the JON krill 586 (acid-number 105 molecular weight 3100) by the Johnson polymer company in this distributed liquid 100 section by N of the equivalent and N-dimethylethanolamine, and dissolved in ion exchange water by concentration 20% was stirred at 25 ***** and the 72-hour room temperature, and it considered as the drainage system distribution liquid of this invention except for the giant particle with the centrifugal separator.

[0023] Example 6. [0024]

[Table 6]

ベンゾイミダゾール系顔料

| | |
|---|-------|
| (C.I. Pigment Yellow 120 ベンゾイミダゾール系顔料PVファーストイエロー-H2G01) | 20.0% |
| ポリオキシエチレンセチルアルコール(第一工業製薬社製ノイゲンEA152 (HLB値 15.0)) | 4.0% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サファイナル82 1%水溶液) | 30.0% |
| イオン交換水 | 46.0% |

[0025] The above-mentioned composition was distributed in the nano mizer after stirring mixture. The solution which dissolved the JON krill B36 (acid-number 250 molecular weight 6800) by the Johnson polymer company in this distributed liquid 100 section by N-butyl diethanolamine of the equivalent, and dissolved in ion exchange water by concentration 20% was stirred at 20 ***** and the 72-hour room temperature, and it considered as the drainage system distribution liquid of this invention except for the giant particle with the centrifugal separator.

[0026] Example 7. [0027]

[Table 7]

| | |
|--|-------|
| 縮合ア系顔料(C.I. Pigment Yellow 93 ベンゾイミダゾール系顔料) | 20.0% |
| ポリオキシエチレンセチルアルコール(日光ケミカル社製BO20 (HLB値 17.0)) | 4.5% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サファイナル440 1%水溶液) | 30.0% |
| イオン交換水 | 45.5% |

[0028] The above-mentioned composition was distributed in KOBORUMIRU after stirring mixture. The solution which dissolved the JON krill 682 (acid-number 235 molecular weight 1600) by the Johnson polymer company in this distributed liquid 100 section by N of the equivalent and N-diethyl ethanolamine, and dissolved in ion exchange water by concentration 20% was removed at 30 ***** and the 72-hour room temperature, the giant particle was removed with stirring **** and the centrifugal separator, and it considered as the drainage system distribution liquid of this invention.

[0029] Example 8. [0030]

[Table 8]

| | |
|---|-------|
| 不溶型ア系顔料(C.I. Pigment Red 146 ベンゾイミダゾール系顔料) | 20.0% |
| ポリオキシエチレンセチルアルコール(第一工業製薬社製ノイゲンEA-142 (HLB値14.0)) | 5.5% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サファイナル82 1%水溶液) | 30.0% |
| イオン交換水 | 44.5% |

[0031] The above-mentioned composition was distributed by Eiger Mill after stirring mixture. The solution which dissolved the JON krill 68 (acid-number 195 molecular weight 10000) by the Johnson polymer company in this distributed liquid 100 section by the monoethanolamine of the equivalent, and dissolved in ion exchange water by concentration 20% was stirred at

20 ***** and the 72-hour room temperature, and it considered as the drainage system pigment-content powder distribution liquid of this invention except for the giant particle with the centrifugal separator.

[0032] Example 9. [0033]

[Table 9]

キヤクトン系顔料

| | |
|--|-------|
| (C.I. Pigment Violet 19 大日本インキ化学工業社製KET RED 336) | 20.0% |
| ポリオキシエチレンセチルエーテル(日光ケミカル社製BC-20TX (HLB値 17.0)) | 4.7% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サファイナル440 1%水溶液) | 30.0% |
| イオン交換水 | 45.3% |

[0034] The above-mentioned composition was distributed by Eiger Mill after stirring mixture. The solution which dissolved the JON krill 683 (acid-number 150 molecular weight 7300) by the Johnson polymer company in this distributed liquid 100 section by the triethanolamine of the equivalent, and dissolved in ion exchange water by concentration 20% was stirred at 20 ***** and the 72-hour room temperature, and it considered as the drainage system pigment distribution liquid of this invention except for the giant particle with the centrifugal separator.

[0035] Example 10. [0036]

[Table 10]

| | |
|--|-------|
| ペリル系顔料(C.I. Pigment Red 224 三井化学工業社製ペリルレッドBPT) | 20.0% |
| ポリオキシエチレンセチルエーテル(日光ケミカル社製MYS-55 (HLB値 18.0)) | 5.0% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サファイナル440 1%水溶液) | 30.0% |
| イオン交換水 | 45.0% |

[0037] The above-mentioned composition was distributed by Eiger Mill after stirring mixture. The solution which dissolved the JON krill 68 (acid-number 190 molecular weight 10000) by the Johnson polymer company in this distributed liquid 100 section by N-butyl diethanolamine of the equivalent, and dissolved in ion exchange water by concentration 20% was stirred at 20 ***** and the 72-hour room temperature, and it considered as the drainage system pigment distribution liquid of this invention except for the giant particle with the centrifugal separator.

[0038] Example 11. [0039]

[Table 11]

ジカクシオン系顔料

| | |
|---|-------|
| (C.I. Pigment Violet 37 三井化学工業社製ジカクシオンレッドB) | 20.0% |
| ポリオキシエチレンセチルエーテル(第一工業製薬社製ノイゲンET189 (HLB値 18.0)) | 4.5% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サファイナル82 1%水溶液) | 30.0% |
| イオン交換水 | 45.5% |

[0040] The above-mentioned composition was distributed in KOBORUMIRU after stirring mixture. The solution which dissolved the JON krill 68 (acid-number 190 molecular weight 10000) by the Johnson polymer company in this distributed liquid 100 section by N-butyl diethanolamine of the equivalent, and dissolved in ion exchange water by concentration 20% was stirred at 20 ***** and the 72-hour room temperature, and it considered as the drainage system pigment distribution liquid of this invention except for the giant particle with the centrifugal separator.

[0041] Example 12. [0042]

[Table 12]

フタロシアニン系顔料

| | |
|---|-------|
| (C.I. Pigment Blue 15:3 大日本インキ化学工業社製KET BLUE 104) | 20.0% |
| ポリオキシエチレンセチルエーテル(日光ケミカル社製BC-20TX (HLB値17.0)) | 4.7% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サファイナル82 1%水溶液) | 30.0% |
| イオン交換水 | 45.3% |

[0043] The above-mentioned composition was distributed by Eiger Mill after stirring mixture. The solution which dissolved the JON krill 68 (acid-number 195 molecular weight 10000) by the Johnson polymer company in this distributed liquid 100 section by the triethanolamine of the equivalent, and dissolved in ion exchange water by concentration 20% was stirred at 20 ***** and the 72-hour room temperature, and it considered as the drainage system pigment distribution liquid of this invention except for the giant particle with the centrifugal separator.

[0044] Example 13. [0045]

[Table 13]

| | |
|---|-------|
| インダストリアル系顔料(C.I. Vat Blue 4 三井化学工業社製カモモタルブルーA3R) | 20.0% |
| ポリオキシエチレンセチルエーテル(日光ケミカル社製OP-30 (HLB値 20.0)) | 5.0% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サファイナル82 1%水溶液) | 30.0% |
| イオン交換水 | 45.0% |

[0046] The above-mentioned composition was distributed by Eiger Mill after stirring mixture. The solution which dissolved

the JON krill 679 (acid-number 200 molecular weight 7000) by the Johnson polymer company in this distributed liquid 100 section by the monoethanolamine of the equivalent, and dissolved in ion exchange water by concentration 20% was stirred at 20 ***** and the 72-hour room temperature, and it considered as the drainage system pigment distribution liquid of this invention except for the giant particle with the centrifugal separator.

[0047] The example 1 of comparison. [0048]

[Table 14]

| | |
|--|-------|
| カーボンブラック(三菱化成工業社製MA-100) | 15.0% |
| ポリオキシエチレンフェニル(日光ケミカル社製BC-20TX (HLB値17.0)) | 2.5% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サファイナル440 1%水溶液) | 5.0% |
| イオン交換水 | 77.5% |

[0049] The above-mentioned composition was distributed by Eiger Mill after stirring mixture. The solution which dissolved the JON krill 683 (acid number 150, molecular weight 7300) by the Johnson polymer company in this distributed liquid 100 section by the triethanolamine of the equivalent, and dissolved in ion exchange water by concentration 20% was stirred at 15 ***** and the 72-hour room temperature, and the giant particle was removed with the centrifugal separator.

[0050] The example 2 of comparison. [0051]

[Table 15]

| | |
|--|-------|
| カーボンブラック(三菱化成工業社製#45L) | 15.0% |
| ジエチレントリアミン(第一工業製薬社製シオンカル683(酸価150 分子量7300)) | 15.0% |
| を当量のトリエタノールアミンでイオン交換水に20%濃度で溶解した水溶液 | 5.0% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サファイナル440 1%水溶液) | 77.5% |
| イオン交換水 | |

[0052] The above-mentioned composition was distributed by Eiger Mill after stirring mixture, and the giant particle was removed with the centrifugal separator.

[0053] The example 3 of comparison. [0054]

[Table 16]

| | |
|--|-------|
| カーボンブラック(デグサ社製プロテックス55) | 15.0% |
| ポリオキシエチレンフェニル(第一工業製薬社製ノイゲンEA 150 (HLB値15.0)) | 2.2% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サファイナル440 1%水溶液) | 5.0% |
| イオン交換水 | 77.8% |

[0055] The above-mentioned composition was distributed in KOBORUMIRU after stirring mixture, and the giant particle was removed with the centrifugal separator.

[0056] The example 4 of comparison. [0057]

[Table 17]

| | |
|---|-------|
| アゾレーキ系顔料 | |
| (C.I. Pigment Red 57:1 大日本インキ化学工業社製KET RED306) | 20.0% |
| ポリオキシエチレンフェニル(第一工業製薬社製ノイゲンEA-142 (HLB値 14.0)) | 5.5% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サファイナル82 1%水溶液) | 30.0% |
| イオン交換水 | 44.5% |

[0058] The above-mentioned composition was distributed by Eiger Mill after stirring mixture. The solution which dissolved the JON krill 68 (acid-number 195 molecular weight 10000) by the Johnson polymer company in this distributed liquid 100 section by the monoethanolamine of the equivalent, and dissolved in ion exchange water by concentration 20% was stirred at 20 ***** and the 72-hour room temperature, and the giant particle was removed with the centrifugal separator.

[0059] The example 5 of comparison. [0060]

[Table 18]

| | |
|---|-------|
| アゾレーキ系顔料(C.I. Pigment Red 48:2 三井化学社製イカイトレットC2B) | 20.0% |
| ポリオキシエチレンフェニル(第一工業製薬社製ノイゲンEA-142 (HLB値 14.0)) | 5.5% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サファイナル82 1%水溶液) | 30.0% |
| イオン交換水 | 44.5% |

[0061] The above-mentioned composition was distributed by Eiger Mill after stirring mixture, and the giant particle was removed with the centrifugal separator.

[0062] The example 6 of comparison. [0063]

[Table 19]

不溶型アゾ系顔料

| | |
|--|-------|
| (C.I. Pigment Yellow 17 大日本インキ化学工業社製KET YELLOW 403) | 20.0% |
| ポリキシチレンカルボナール(日光ケミカルズ社製BC-20TX (HLB値 17.0)) | 4.5% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サファイナル440 1%水溶液) | 30.0% |
| イオン交換水 | 45.5% |

[0064] The above-mentioned composition was distributed by Eiger Mill after stirring mixture, and the giant particle was removed with the centrifugal separator.

[0065] The example 7 of comparison. [0066]

[Table 20]

アゾ系顔料

| | |
|---|-------|
| (C.I. Pigment Blue 15:3 大日本インキ化学工業社製KET BLUE 104) | 20.0% |
| ジエチレングリコール(酸価150 分子量7300) | |
| を当量のトリエタノールアミンでイオン交換水に20%濃度で溶解した水溶液 | 15.0% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サファイナル82 1%水溶液) | 30.0% |
| イオン交換水 | 45.3% |

[0067] The above-mentioned composition was distributed by Eiger Mill after stirring mixture, and the giant particle was removed with the centrifugal separator.

[0068] the drainage system pigment distribution liquid of examples 1-13 and the examples 1-7 of comparison -- the Iuchi Seiedo Teflon sample bottle -- putting in -- 70 degrees C and -20 degrees C, and the freeze defrosting cycle of a room temperature -- carrying out -- particle-size change of a pigment -- in addition to this, it observed about the character The drainage system distribution liquid of this invention of examples 1-13 did not generate a problem at all in 70-degree-C cycle freeze defrosting 30] 60 days of 60 days and -20-degree-C room temperature. Condensation of a pigment particle generated the distributed liquid of the example 1 of comparison in 70-degree-C 40 days. Moreover, condensation of a pigment particle occurred by freeze defrosting of -20-degree-C room temperature in 12 cycle 24 days. The distributed time of the distributed liquid of the example 2 of comparison was the double-precision need for an example 1. Condensation of a pigment occurred in 70-degree-C 45 days. Moreover, condensation of a pigment particle occurred by freeze defrosting of -20-degree-C room temperature in 7 cycle 14 days. Condensation of a pigment particle generated the distributed liquid of the example 3 of comparison in 70-degree-C seven days. Moreover, condensation of a pigment particle occurred by freeze defrosting of -20-degree-C room temperature in 8 cycle 16 days. The distributed liquid of the example 4 of comparison had the intense increase in viscosity in room temperature four days. Condensation of a pigment particle generated the distributed liquid of the example 5 of comparison in 70-degree-C 20 days. Moreover, condensation of a pigment particle occurred by freeze defrosting of -20-degree-C room temperature in 7 cycle 14 days. Condensation generated the distributed liquid of the example 6 of comparison to the pigment particle in 70-degree-C 23 days. Moreover, condensation of a pigment particle occurred by freeze defrosting of -20-degree-C room temperature in 9 cycle 18 days. Distributed time needed [of the example 12 / 1.5 double] the distributed liquid of the example 7 of comparison. Condensation of a pigment particle occurred in 70-degree-C 25 days. Moreover, condensation of a pigment particle occurred by freeze defrosting of -20-degree-C room temperature in 8 cycle 16 days. Furthermore, when the ink which adjusted pigment concentration to diethylene-glycol 5% 3% using the drainage system pigment distribution liquid of examples 1-13 was used for MJ[by the SEIKO EPSON company]-500 ink jet printer, the printing state was satisfactory in any way. Moreover, when the ink was used for the commercial aqueous ball-point, the writing state was satisfactory in any way.

[0069]

[Effect of the Invention] Even if a room temperature to change of temperature conditions and an elevated temperature do not reach for saying, but obtain freeze defrosting in Japanese common chestnut and the drainage system pigment distribution liquid of this invention carries out, there is no change of a pigment particle diameter, and it can be suitably used as a coloring agent of the ink for ink jet printers, and the ink for writing implements.

[Translation done.]

MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):

(19)【発行国】
日本国特許庁 (JP)

(19)[ISSUINGCOUNTRY]
Japan Patent Office (JP)

(12)【公報種別】
公開特許公報 (A)

Laid-open (Kokai) patent application number
(A)

(11)【公開番号】
特開平 8 - 7 3 7 8 7

(11)[UNEXAMINEDPATENTNUMBER]
Unexamined-Japanese-Patent No. 8-73787

(43)【公開日】
平成 8 年 (1996) 3 月 1 9
日

(43)[DATEOFFIRSTPUBLICATION]
March 19th, Heisei 8 (1996)

(54)【発明の名称】
水系顔料分散液及びその製造方
法

(54)[TITLE]
An aqueous pigment dispersion and its
manufacturing method

(51)【国際特許分類第 6 版】
C09D 11/00 PSZ
11/16 PUC
17/00 PUJ

(51)[IPC]
C09D11/00 PSZ11/16 PUC17/00
PUJ

【審査請求】 未請求

[EXAMINATIONREQUEST] UNREQUESTED

【請求項の数】 9

[NUMBEROFCLAIMS] 9

【出願形態】 OL

[Application form] OL

【全頁数】 8

[NUMBEROFPAGES] 8

(21)【出願番号】
特願平 6 - 2 0 8 8 9 7

(21)[APPLICATIONNUMBER]
Japanese Patent Application No. 6-208897

(22)【出願日】
平成 6 年 (1994) 9 月 1 日

(22)[DATEOFFILING]
Heisei 6 (1994) September 1

(71)【出願人】

(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

【識別番号】

0 0 0 0 0 2 3 6 9

[IDCODE]

000002369

【氏名又は名称】

セイコーエプソン株式会社

Seiko Epson K.K.

【住所又は居所】東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番
1 号**[ADDRESS]****(72) 【発明者】****(72)[INVENTOR]****【氏名】** 篠塚 正一

Masakazu Shinozuka

【住所又は居所】長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5
号、セイコーエプソン株式会社
内**[ADDRESS]****(72) 【発明者】****(72)[INVENTOR]****【氏名】** 土屋 京

Kei Tsuchiya

【住所又は居所】長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5
号 セイコーエプソン株式会社
内**[ADDRESS]****(74) 【代理人】****(74)[PATENTAGENT]****【弁理士】****[PATENTATTORNEY]****【氏名又は名称】**

鈴木 喜三郎 (外 1 名)

Kisaburo SUZUKI (et al.)

(57) 【要約】**(57)[SUMMARY]****【構成】**

少なくとも顔料とアルカリ可溶

[SUMMARY OF THE INVENTION]

It is the aqueous pigment dispersion

型樹脂分散剤と界面活性剤と水を含むことを特徴とする水系顔料分散液で、その製造方法は顔料と界面活性剤と水の混合物を分散機にて分散する工程と、その後アルカリ可溶型樹脂分散剤を添加し、吸着交換を行う工程を有することを特徴とする。

【効果】

本発明の水系顔料分散液は、温度条件の変化、室温から高温はいうに及ばず凍結解凍をくりかえしても顔料粒子径の変化はなく、インクジェットプリンタ用インク、筆記具用インクの着色剤として好適に使用できるものである。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

少なくとも顔料とアルカリ可溶型樹脂分散剤と界面活性剤と水を含むことを特徴とする水系顔料分散液。

【請求項 2】

黒色顔料がアニリンブラックまたはカーボンブラックであり、カーボンブラックの特性において一次粒子径が 30 nm 以下、BET 比表面積が 200 m²/g 以下、DBP 吸油量が 80 ml / 100 g 以下、揮発分が 2.0 % 以下、pH が 7.0 以上であることを特徴とする請求項 1 記載の水系顔料分散液。

【請求項 3】

characterized by containing at least pigment, an alkaline-soluble type resin-dispersant, an surfactant, and water, its manufacturing method has a process which disperses the mixture of a pigment, an surfactant, and water in a disperser, and the process which, after that, adds an alkaline-soluble type resin-dispersant, and carries out adsorption exchange. It is characterized by the above-mentioned.

[EFFECTS]

Since there is no change of a pigment particle diameter of the aqueous pigment dispersion of this invention, even if it repeats a change of temperature conditions, such as from room temperature to high temperature, or freezing-thawing, it can use suitably as a coloring agent of the ink for ink-jet printers, and the ink for writing implement.

[CLAIMS]**[CLAIM 1]**

The aqueous pigment dispersion characterized by containing at least pigment, an alkaline-soluble type resin-dispersant, an surfactant, and water.

[CLAIM 2]

A aqueous pigment dispersion of Claim 1, in which a black pigment is an aniline black or carbon black.

Set in the characteristic of carbon black.

A primary particle diameter is 30 nm or less, BET specific surface areas are 200 m²/g or less, DBP oil absorption is 80 ml / 100g or less, a volatile matter is 2.0 % or less, it is more than pH7.0.

[CLAIM 3]

A aqueous pigment dispersion of Claim 1, in

黄色系顔料が不溶性型アゾ系、イソインドリノン系、ベンズイミダゾロン系、縮合アゾ系であることを特徴とする請求項 1 記載の水系顔料分散液。

which yellow type pigments are an insoluble type azo type, an isoindolinone type, a benzimidazolone type, and a condensed azo type.

【請求項 4】

赤色系顔料が不溶性型アゾ系、キナクリドン系、ペリレン系、ジオキサジン系であることを特徴とする請求項 1 記載の水系顔料分散液。

[CLAIM 4]

A aqueous pigment dispersion of Claim 1, in which red type pigments are an insoluble type azo type, a quinacridone type, a perylene type, and a dioxazine type.

【請求項 5】

青色系顔料がフタロシアニン系、インダスレン系であることを特徴とする請求項 1 記載の水系顔料分散液。

[CLAIM 5]

A aqueous pigment dispersion of Claim 1, in which blue type pigments are a phthalocyanine type and an indanthrene type.

【請求項 6】

アルカリ可溶型樹脂分散剤の酸価が 100 mg (KOH) 以上であることを特徴とする請求項 1 記載の水系顔料分散液。

[CLAIM 6]

A aqueous pigment dispersion of Claim 1, in which the acid number of an alkaline-soluble type resin-dispersant is more than 100 mg (KOH).

【請求項 7】

アルカリ可溶型樹脂分散剤を水に溶解させるための中和剤がアルカノールアミンであることを特徴とする請求項 1 記載の水系顔料分散液。

[CLAIM 7]

A aqueous pigment dispersion of Claim 1, in which the neutralizing agent for dissolving an alkaline-soluble type resin-dispersant in water is an alkanolamine.

【請求項 8】

界面活性剤が長鎖アルキル基を有するノニオン系で HLB 値が 14 以上であることを特徴とする請求項 1 記載の水系顔料分散液。

[CLAIM 8]

A aqueous pigment dispersion of Claim 1, in which a surfactant is nonionic with a long-chain alkyl group and HLB value is 14 or more.

【請求項 9】

顔料と界面活性剤と水の混合物を分散機にて分散する工程とそ

[CLAIM 9]

A manufacturing method of the aqueous pigment dispersion, which has the process which disperses the mixture of a pigment, an

の分散液にアルカリ可溶型樹脂分散剤をアルカノールアミンで中和し水に溶解したものを添加し、攪拌して界面活性剤とアルカリ可溶型樹脂分散剤とを吸着交換する工程を有することを特徴とする水系顔料分散液の製造方法。

surfactant, and water in a disperser the process which adds what neutralizes an alkaline-soluble type resin-dispersant by the alkanolamine to the dispersion liquid and dissolved in water, stirs, and carries out adsorption exchange of an surfactant and the alkaline-soluble type resin-dispersant.

【発明の詳細な説明】**[DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION]****【０００１】****[0001]****【産業上の利用分野】****[INDUSTRIAL APPLICATION]**

本発明は、温度条件が変化しても分散の安定な顔料粒径の変化の少ない水系顔料分散液に関し、インクジェットプリンタ用インク、筆記具用インクの着色剤として好適に使用できる水系顔料分散液に関するものである。

This invention relates to an aqueous pigment dispersion with stable dispersion, even if temperature conditions change. and few change of a pigment particle size.

It is related with the aqueous pigment dispersion which can be suitably used as a coloring agent of the ink for ink-jet printers, and the ink for writing implement.

【０００２】**[0002]****【従来技術】****[PRIOR ART]**

近年、筆記具用インクやインクジェットプリンタ用インクの着色剤として、染料のかわりに堅牢性に優れることから顔料の利用について多々検討されてきている。顔料は染料と異なり水への溶解性がないため顔料を水中に微粒子で安定に分散することが重要である。一般的には顔料を水に濡れ易くし、顔料の沈降を防止する方法として各種界面活性剤や水性樹脂等を単独あるいは併用して使用し、サンドグライNDER、ボールミル等の分

In recent years, as the coloring agent of the ink for writing implement, or the ink for ink-jet printers, since it is excellent in fastness instead of a color material, utilization of a pigment has been considered plentifully.

Since a pigment does not have the solubility to water unlike a color material, it is important for it to disperse a pigment stably by the fine particle to water.

As the method of being easy to leak a pigment wet in water, and preventing sedimentation of a pigment generally

A various surfactant, an aqueous resin, etc. are used individually or in combination, dispersers, such as a Sand grinder and a ball mill, are used and a pigment particle diameter is micronized.

散機を使用して顔料粒子径を微細化する方法が行われている。しかし、筆記具の細管やインクジェットプリンタヘッドの微細なノズルに使用するには安定性が不十分であった。このため特開昭54-10023号公報では顔料、分散剤および水性媒体からなり、分散剤が親水性部分と親油性部分を併有する重合体であり、そして水性媒体が不揮発性の親水性有機溶剤を含有する筆記具用水性インキ組成物。特開昭56-147863号公報では親水性構造部分と疎水性構造部分とを共に有する重合体を含む水性分散媒体中に顔料微粒子を分散してなるインクを使用するインクジェット記録方法。特開昭56-147868号公報では少なくとも顔料、高分子分散剤、陰イオン性界面活性剤を含有する水性媒体からなる記録液。特開昭56-147871号公報では少なくとも顔料、高分子分散剤、非イオン性界面活性剤を含有する水性媒体からなる記録液。特開昭56-155260号、同56-155261号、同56-155262号公報では同系色の顔料と染料を併用して安定性を向上した記録液。特開昭60-26070号公報では顔料、分散剤および水性媒体からなり、分散剤が親水性部分と親油性部分を併有するポリエステルを主成分とする重合体である筆記具用水性インキ組成物。特開昭61-235478号公報では顔料、分散剤および水性媒体からなり、分散剤が親油性部分、カチオン

This method is carried out.

However, stability was inadequate in order to use for a nozzle with fine thin tube of writing implement and ink-jet printer head.

For this reason, inventions, for example in Unexamined-Japanese-Patent No. 54-10023 gazette, the water-based-ink composition for writing implement which consists of a pigment, a dispersant, and an aqueous medium

, whose dispersant is the polymer which simultaneously uses a hydrophilic part and a lipophilic part

and whose aqueous medium contains the non-volatile hydrophilic organic solvent

, in Unexamined-Japanese-Patent No. 56-147863 gazette, the inkjet-recording method which uses the ink which disperses a pigment fine particle into the aqueous dispersion medium containing the polymer which has both a hydrophilic structure part and a hydrophobic structure part, in Unexamined-Japanese-Patent No. 56-147868 gazette, the recording liquid comprising the aqueous medium which contains at least pigment, a polymer-dispersant, and an anionic surfactant, in Unexamined-Japanese-Patent No. 56-147871 gazette, the recording liquid comprising the aqueous medium which contains at least pigment, a polymer-dispersant, and a nonionic surfactant.

in the Unexamined-Japanese-Patent No. 56-155260, said 56-155261, said 56-155262 gazette, the recording liquid which used together the pigment and color material of an affiliated color, and improved stability.

In Unexamined-Japanese-Patent No. 60-26070 gazette, the water-based-ink composition for writing implement which consists of a pigment, a dispersant, and an aqueous medium, and the dispersant, which has polyester as a main component and simultaneously has a hydrophilic part and a lipophilic part, in Unexamined-Japanese-Patent No. 61-235478 gazette, the aqueous-pigment ink composition for a note and recording which is the polymer to which it becomes from a pigment, a dispersant, and an aqueous medium, and a dispersant simultaneously uses a lipophilic part, a cationic

性部分および親水性部分を併有する重合体である筆記および記録用水性顔料インキ組成物。特開平1-301760号公報では高級脂肪酸及び／又はその塩を表面に吸着又は結合させた顔料を、HLBが8以上の非イオン系界面活性剤及び／又は陰イオン系界面活性剤を用いて水中に分散した水性顔料分散体等の発明が開示されている。しかし、いずれも室温から高温にかけての分散安定性はほぼ実現されているが、冷却され凍結してさらに解凍されるような環境下における分散安定性は満足するものではなかった。筆記具用インクについてはエチレングリコール等の低融点高沸点水溶性有機溶剤を多量に混合することにより凍結を防ぐことができるが、インクジェットプリンタ用インクの場合印字のにじみや乾燥速度低下のため多量に添加できないことにより特に凍結、解凍というサイクルにおける安定性が重要となる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

従って本発明は、このような問題点解決するもので、その目的とするところは、温度条件の変化、室温から高温はいうに及ばず凍結解凍をくりかえしても粒子径の変化ない水系顔料分散液に関し、インクジェットプリンタ用インク、筆記具用インクの着色剤として好適に使用できる

part, and a hydrophilic part, in Unexamined-Japanese-Patent No. 1-301760 gazette, the aqueous-pigment dispersion which dispersed the pigment, which made the surface adsorb or connect a higher fatty acid and/or its salt, to water using the nonionic surfactant and/or negative-ion type surfactant, which are eight or more in HLB, are disclosed.

The dispersion stability applied from room temperature to high temperature is achieved in almost all.

However, it cools and freezes.

The dispersion stability in an environment which is further thawed was not what is satisfied.

About the ink for writing implement, freezing can be prevented by mixing low-melting-point high-boiling-point water-soluble organic solvents, such as an ethylene glycol, so much.

However, in the case of the ink for ink-jet printers, it cannot add to a large quantity because of the bleeding of printing, or a rate-of-drying reduction.

Therefore, stability in a cycle called especially freezing and a thaw becomes important.

[0003]

【PROBLEM ADDRESSED】

Therefore, this invention solves such a trouble.

The objective is related with the aqueous pigment dispersion which does not have a change of a particle diameter even if it repeats a change of temperature conditions, such as high temperature, or freezing-thawing, since room temperature.

It is providing the aqueous pigment dispersion which can be suitably used as a coloring agent of the ink for ink-jet printers, and the ink for writing implement.

水系顔料分散液を提供することである。

【0004】

[0004]

【課題を解決するための手段】

本発明は少なくとも顔料とアルカリ可溶型樹脂分散剤と界面活性剤と水を含むことを特徴とする水系顔料分散液であり、黒色顔料がアニリンブラックまたはカーボンブラックでありカーボンブラックの特性において一次粒子径が30 nm以下、BET比表面積が200 m²/g以下、DBP吸油量が80 ml/100 g以下、揮発分が2.0%以下、pHが7.0以上であり、黄色系顔料が不溶性型アゾ系、イソインドリノン系、ベンズイミダゾロン系、縮合アゾ系であり、赤色系顔料が不溶性型アゾ系、キナクリドン系、ペリレン系ジオキサジン系であり、青色系顔料がフタロシアニン系、インダスレン系であり、アルカリ可溶型樹脂分散剤の酸価が100 mg (KOH) 以上で、アルカリ可溶型樹脂分散剤を水に溶解させるための中和剤がアルカノールアミンであり、界面活性剤が長鎖アルキル基を有するノニオン系でHLB値が14以上であることを特徴とし、顔料と界面活性剤と水の混合物を分散機にて分散する工程とその分散液にアルカリ可溶型樹脂分散剤をアルカノールアミンで中和し水に溶解したものを添加し、攪拌して界面活性剤とアルカリ可溶型樹脂分散剤とを

[SOLUTION OF THE INVENTION]

This invention contains at least pigment, an alkaline-soluble type resin-dispersant, an surfactant, and water.

It is the aqueous pigment dispersion characterized by the above-mentioned.

A black pigment is an aniline black or carbon black.

In the characteristic of carbon black, a primary particle diameter is 30 nm or less, BET specific surface areas are 200 m²/g or less, DBP oil absorption is 80 ml / 100g or less, a volatile matter is 2.0 % or less, it is more than pH7.0.

Yellow type pigments are an insoluble type azo type, an isoindolinone type, a benzimidazolone type, and a condensed azo type.

Red type pigments are an insoluble type azo type, a quinacridone type, and a perylene type dioxazine type.

Blue type pigments are a phthalocyanine type and an indanthrene type.

The acid number of an alkaline-soluble type resin-dispersant is above 100 mg (KOH), the neutralizing agent for dissolving an alkaline-soluble type resin-dispersant in water is an alkanolamine.

A surfactant is the nonionic which has a long-chain alkyl group.

It is characterized by a HLB value being 14 or more, it has the process which disperses the mixture of a pigment, a surfactant, and water in a disperser, and

the process which adds and stirs what neutralized the alkaline-soluble type resin-dispersant by the alkanolamine to the dispersion liquid, and was dissolved in water, and carries out adsorption exchange of a surfactant and the alkaline-soluble type resin-dispersant.

Let the manufacturing method of the aqueous pigment dispersion characterized by the above-

吸着交換する工程を有すること
を特徴とする水系顔料分散液の
製造方法を要旨とするものであ
る。

【0005】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0006】

本発明に使用する顔料の選択は
本発明において最も重要であ
る。カーボンブラックの性質は
一般的に粒子径、表面積、吸油
量、揮発分、pHで決定される。
粒子径の小さいもの、表面積の
小さいもの、吸油量の小さいも
の、揮発分の少ないもの、pH
の高いものは分散は非常に困難
であるが分散状態になると凝集
はしにくく安定になるという知
見がある（参考文献 カーボン
ブラック協会編カーボンブラッ
ク便覧、三菱化成工業三菱カー
ボンブラック技術資料、コロ
ンビヤンカーボン日本インダスト
リアルプロダクツカーボンブラ
ック、キャボットコーポレイシ
ョンテクニカルレポート）。本発
明はこの知見に基づいたもの
で、一次粒子径が30nm以下、
BET比表面積が200m²/
g以下、DBP吸油量が80m
l/100g以下、揮発分が2.
0%以下、pHが7.0以上の
ものが最も安定であることを発
見した。具体的には三菱化成工
業製#850、MCF88、#
55、#52、#47、#45、
#45L、#44、#33、コ
ロンビヤンカーボン日本製RA
VEN1030BEADS、キ

mentioned be a summary.

[0005]

Hereafter, this invention is demonstrated in detail.

[0006]

The choice of the pigment used to this invention is in this invention the most important.

The characteristic of carbon black is generally determined by a particle diameter, the surface area, oil absorption, the volatile matter, and pH. A thing with a small particle diameter, a thing with a small surface area, a thing with small oil absorption, a thing with small volatile matter, the thing with high pH

are very difficult to disperse.

However, when it will be in dispersion state, it will become stable that it is hard to carry out aggregation.

These findings exist.

(References, a carbon black association edition carbon black manual, Mitsubishi Chemical industrial Mitsubishi carbon black engineering data, colombian Carbon Japan Industrial products carbon black, a Cabot corporation technical report.)

This invention is based on these findings.

A primary particle diameter is 30 nm or less, a BET specific surface area or 200 m²/g or less, DBP oil absorption is 80 ml / 100g or less, a volatile matter is 2.0 % or less, pH is 7.0 or more.

It discovered that this was the most stable.

Specifically, the product made from the Mitsubishi Chemical Industrial #850, MCF88, #55, #52, and #47, #45, #45L, #44, and #33, Colombian Carbon Japan-made RAVEN1030BEADS, cabot Corporation REGAL660R, and REGAL660 and REGAL500R and REGAL330R and REGAL330, the product PRINTEX85, PRINTEX75, PRINTEX55, PRINTEX45, and PRINTEX300 made from a Degussa are

ャボット社製REGAL660
 R、REGAL660、REG
 AL500R、REGAL33
 0R、REGAL330、デグ
 サ社製PRINTEX85、P
 RINTEX75、PRINT
 EX55、PRINTEX45、
 PRINTEX300がある。
 有機顔料についても同様の観点
 から選択する。つまり、極性基
 がなく化学的に安定性の良いも
 のを選択する。具体的には黒色
 ではアニリンブラック (C. I.
 Pigment Black
 1) がある。黄色系では不溶性
 型アゾ系としてハンザエロー
 (C. I. Pigment Y
 ellow 1、同2、同3、
 同4、同5、同6、同10、同
 65等)、ベンジジンエロー (C.
 I. Pigment Yell
 ow 12、同13、同14、
 同15、同17等)、イソインド
 リノン系 (C. I. Pigm
 ent Yellow 10
 9、同110)、ベンズイミダゾ
 ロン系 (C. I. Pigm
 ent Yellow 120)、縮
 合アゾ系 (C. I. Pigm
 ent Yellow 93、同9
 5、同128) がある。赤色系
 では不溶性型アゾ系 (C. I.
 Pigment Red 2、
 同3、同4、同5、同6、同7、
 同8、同9、同10、同11、
 同12、同13、同14、同1
 5、同16、同17、同18、
 同19、同21、同22、同2
 3、同30、同31、同32、
 同37、同38、同39、同1
 12、同114、同146、同
 150、同170、同176、

mentioned.

It chooses from a viewpoint with the same similar of an organic pigment.

In other words, there is no polar group and a chemically stable good thing is chosen.

If specifically black, there exists an aniline black (C.I. Pigment Black1).

At a yellow type, as an insoluble type azo type, hansa Yellows (C.I. Pigment Yellow1, said 2, said 3, said 4, said 5, said 6, said 10, said 65, etc.), benzidine yellows (C.I. Pigment Yellow 12, said 13, said 14, said 15, said 17, etc.), isoindolinone type (C.I. Pigment Yellow 109, said 110), benzimidazolone type (C.I. Pigment Yellow 120), a condensed azo type (C.I. Pigment Yellow93, said 95, said 128) are mentioned.

With a red type, insoluble type azo types (C.I. Pigment Red2, said 3, said 4, said 5, said 6, said 7, said 8, said 9, said 10, said 11, said 12, said 13, said 14, said 15, said 16, said 17, said 18, said 19, said 21, said 22, said 23, said 30, said 31, said 32, said 37, said 38, said 39, said 112, said 114, said 146, said 150, said 170, said 176, said 185, said 187, said 208, etc.), quinacridone type (C.I. Pigment Violet 19, said Red 122 etc.), perylene types (C.I. Pigment Red 149, said 190, etc.), a dioxazine type (C.I. Pigment Violet 23 etc.) are mentioned.

With a blue type, phthalocyanine types (C.I. Pigment Blue 15, said 16, etc.), indanthrene types (C.I. Vat Blue 4, said 6, etc.) are mentioned.

Next, the dispersant of this invention is demonstrated.

The dispersant in a pigment dispersed system should loosen what a pigment aggregates and is forming the big second particle.

It is made a primary particle or a small second particle.

It prevents this particle that got loose from aggregating.

It has these two effects.

When a usual surfactant is used as a dispersant, the effect of soaking a pigment in water can loosen the second particle of a

同185、同187、同208等)、キナクリドン系(C. I. Pigment Violet 19、同Red 122等)、ペリレン系(C. I. Pigment Red 149、同190等)、ジオキサジン系(C. I. Pigment Violet 23等)がある。青色系ではフタロシアニン系(C. I. Pigment Blue 15、同16等)、インダスレン系(C. I. Vat Blue 4、同6等)がある。次に本発明の分散剤について説明する。顔料分散系における分散剤は、顔料が凝集して大きな二次粒子を形成しているものをほぐして一次粒子または小さな二次粒子にすること、このほぐれた粒子が凝集するのを防ぐ二つの効果を持つものである。通常の界面活性剤を分散剤として使用した場合、顔料を水に濡らす効果が高く顔料の二次粒子をほぐすことはできるが、顔料への吸着性がその系の温度変化に著しく影響を受け高温状態では顔料が凝集するのを防ぐことはできない。高分子分散剤の特徴としては、拡散速度が遅いこと、吸着媒表面で分子のセグメントの並びかえが行われることなどのため、吸着平衡に達するのに攪拌しても一昼夜ないし二三日かかる。しかし、高分子の吸着は不可逆吸着になり、温度変化の影響を受けにくく高温状態でも分散状態は安定となる(参考文献 分散技術研究会企画、経営開発センター出版部出版の分散技術総合資料、株式会社テクノシステム発

pigment highly.

However, the adsorptivity to a pigment receives influence remarkably to the temperature change of the system.

In a high temperature state, it cannot prevent a pigment aggregating.

As the characteristics of a polymer-dispersant, a diffusion rate is slow, the relocation of a segment of a molecule is carried out on an adsorbent surface.

Therefore, an adsorption equilibrium is reached only after whole-day-and-night or 2-3 days, even if it stirs.

However, a polymeric adsorption turns into an irreversible adsorption, influence of a temperature change is not received but dispersion state becomes stable also in a high temperature state.

(References)

Dispersion technical research meeting plan, general data for dispersion technique of management development center publication part publication, a breakthrough and applied technology of dispersion aggregation of K.K. techno system issue.)

The water which is a dispersion medium here is devised.

Water has a very abnormal characteristic compared with the other organic solvent.

Although molecular weight is small, melting point and a boiling point are very high.

A heat of vaporization and an entropy change of evaporation are unusually high, a volume is decreased on the occasion of fusion, a density takes the local minimum at 3.984 degrees-Celsius.

The specific heat value is 2 to 5 times as compared with a usual liquid, the value of a dielectric constant and its temperature change are also large, moreover, surface tension is also large.

This all is thought to be because of the very large intermolecular force of water, and it has characteristic cluster structure by the hydrogen bond.

It is considered that the water of a liquid state is a mixture with the water of a monomer and the

行の分散凝集の解明と応用技術)。ここで分散媒である水について考察する。水は他の有機溶剤と比較するときわめて異常な性質を持つ。分子量が小さいにもかかわらず融点、沸点は非常に高い。蒸発熱、蒸発のエントロピー変化は異常に高く、融解に際して体積は減少し、密度は3.984℃で極小値をとる。比熱は通常の液体に比して2～5倍の値をもち、誘電率の値およびその温度変化も大きく、また表面張力も大きい。これはすべて水の分子間力が非常に大きく、水素結合によって特有のクラスター構造をもつためと考えられている。液体状態の水は単量体の水と水素結合によりクラスターを作る多量体の水との混合物とみなされる。そして水に溶解した溶質の性質によりこの水の構造に影響がある。有機物質では炭化水素鎖が大きくなると構造形成を促進する(参考文献 株式会社講談社発行の溶剤ハンドブック)。以上のことを前提に鋭意研究した結果、顔料の水分散系での高温から凍結解凍までの広い温度範囲における安定性を確保するためには、温度による水のクラスター構造の変化をできる限りすくなくすることが重要であることを発見した。高温状態での顔料分散系の安定性を確保する分散剤としてアルカリ可溶型樹脂分散剤、具体的にはカルボン酸を有するモノマーとスチレンまたはスチレン誘導体により製造された共重合体、より具体的には水に完全に溶解させるためには酸価が1

water of a polymer which makes a cluster by the hydrogen bond.

And it has influence on the structure of this water with the characteristic of the solute dissolved in water.

In an organic compound, when a hydrocarbon chain becomes bigger, the structure formation will be promoted.

(References

The solvent handbook of the K.K. Koudansha-KK issue.)

Earnestly research was done in view of the above thing.

Consequently, in order to ensure stability in the large temperature range from the high temperature in the water dispersion system of a pigment to freezing-thawing, a change of the cluster structure of the water by temperature is decreased as much as possible.

It discovered that this was important.

As the dispersant which ensures stability of the pigment dispersed system in a high temperature state, copolymer manufactured with the alkaline-soluble type resin-dispersant (the monomer, the styrene, or the styrene derivative which has carboxylic acid specifically), in order to make it dissolve in water completely more specifically, it is necessary that an acid number is more than 100 mg (KOH).

Joncryl 68 by the Johnson polymer company, said 679, said 550, said 555, said 682, said 680, said 586, and said 683, aid B-36, etc. are mentioned.

The neutralizing agent for dissolving these alkaline-soluble types resin-dispersant in water is an alkanolamine.

There exist a monoethanolamine, a N,N-dimethylethanolamine, a N,N-diethyl ethanolamine, a diethanolamine, N-butyl diethanolamine, a triethanolamine, etc. specifically.

In order to dissolve completely the surfactant used to this invention in water by the nonionic which has a long-chain alkyl group, it is necessary that a HLB value is 14 or more.

This nonionic surfactant makes the pigment of

0.0 mg (KOH) 以上であることが必要で、ジョンソンポリマー社製ジョンクリル68、同679、同550、同555、同682、同680、同586、同683、同B-36等がある。これらアルカリ可溶型樹脂分散剤を水に溶解させるための中和剤はアルカノールアミンであり、具体的にはモノエタノールアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-ブチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等がある。本発明に使用する界面活性剤は長鎖アルキル基を有するノニオン系で水に完全に溶解させるためにHLB値が14以上であることが必要である。このノニオン系界面活性剤は本発明の顔料を水に分散させ、アルカリ可溶型樹脂分散剤と吸着交換が行われた後、水中に溶解してその長鎖アルキル基により水のクラスター構造形成を確実にし、凍結、解凍というサイクルにおいて本発明の顔料分散液を安定にするものである。具体的にはポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルがある。次に本発明の水系顔料分散液の製造方法を説明する。まず顔料と界面活性剤の比率を決定する。そのためには顔料と水の混合物をビーズミルにて分散しながら界面活性剤の10%程度の濃度の水溶液を徐々に添加し、粒径が小さくなると同時に最も粘度

this invention disperse water.

After adsorption exchange is carried out with an alkaline-soluble type resin-dispersant, it dissolves to water.

The cluster structure formation of water is made reliable by the long-chain alkyl group, in a cycle called freezing and a thaw, the pigment dispersion of this invention is carried out stably. There exist polyethyleneglycol fatty acid ester, polyoxyethylene alkyl ether, and a polyoxyethylene alkylphenyl ether specifically.

Next, the manufacturing method of the aqueous pigment dispersion of this invention is demonstrated.

The ratio of a pigment and a surfactant is determined first.

The aqueous solution of about 10% of concentration of a surfactant is added gradually, dispersing the mixture of a pigment and water in a beads mill for that purpose, it is determined that it will be the ratio into which the viscosity became lower most at the same time a particle size becomes small.

In addition, when dispersing by the beads mill, in order to suppress generation of a bubble, a small amount of antifoamer can be added.

After determining the ratio of a pigment and a surfactant, it accelerates super high-speed within the fine orifice which attracts attention in recent years.

Pigments are made to collide and it disperses.

This nanomizer of Nanomizer K.K.

the Microfluidizer of Microfluidics corporation

do not need to consider the danger of clogging up of the orifice at the time of washing, either, and can use it.

The solution which neutralized the alkaline-soluble type resin-dispersant by the alkanolamine, and was dissolved in water at the dispersion liquid is added, it stirs at room temperature for about 72 hours, and considers as the aqueous pigment dispersion of this invention.

About 20% of the ratio of a pigment and an alkaline-soluble type resin-dispersant is good.

の低くなった比率に決定する。
なおビーズミルで分散する場合
泡の発生を抑制するために少量
の消泡剤を添加できる。顔料と
界面活性剤の比率を決定したの
ち近年注目されている微細オリ
フィス内で超高速に加速して顔
料同士を衝突させ分散するナノ
マイザー株式会社のナノマイザ
ーやマイクロフルイデックスコ
ーポレーションのマイクロフル
イダイザー等も洗浄時のオリフ
ィスの目つまりの危険性を配慮
する必要なく使用できる。その
分散液にアルカリ可溶型樹脂分
散剤をアルカノールアミンで中
和し水に溶解した溶液を加え、
72時間程度室温にて攪拌して
本発明の水系顔料分散液とする。
顔料とアルカリ可溶型樹脂
分散剤の比率は20%程度が良
い。

【0007】

[0007]

【実施例】

以下の実施例によって本発明を
さらに詳細に説明するが、本発
明はこれらの実施例に限定され
るものではない。

[Example]

The following Examples demonstrate this
invention in greater detail.
However, this invention is not limited to these
Examples.

【0008】 実施例1

[0008] Example 1

【0009】

[0009]

【表1】

[Table 1]

| | |
|--|-------|
| カーボンブラック(三菱化成工業社製#45L) | 15.0% |
| ポリオキシエチレンフェニルエーテル(日光ケミカル社製BC-20TX (HLB値 17.0)) | 2.5% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サーフノール440 1%水溶液) | 5.0% |
| イオン交換水 | 77.5% |

Table 1 (top to bottom)

Carbon black (Mitsubishi Chemical Industrial #45L)

Polyoxyethylenecetyl ether (Nikko Chemicals BC-20TX (HLB value 17.0))

Antifoamer (Air Products and Chemicals Inc. SURFYNOL440 1% aqueous solution)

Ion-exchanged water

【0010】

上記組成を攪拌混合後、アイガーミルにて分散した。この分散液100部にジョンソンポリマー社製ジョングリル683(酸価150、分子量7300)を当量のトリエタノールアミンでイオン交換水に20%濃度で溶解した水溶液を15部加え、72時間室温で攪拌して、遠心分離機で巨大粒子を除いて本発明の水系顔料分散液とした。

[0010]

It dispersed with the Eiger mill after stir-mixing said composition.

15 parts of aqueous solution which dissolved Joncryl 683 (acid value 150, molecular weight 7300) by the Johnson polymer company in the ion-exchanged water by the equivalent triethanolamine at 20 % concentration are added to 100 parts of this dispersion liquid, it is room temperature for 72 hours, and stirs, a giant particle is removed with a centrifuge.

It considered as the aqueous pigment dispersion of this invention.

【0011】 実施例2

[0011] Example 2

【0012】

[0012]

【表2】

[Table 2]

| | |
|--|-------|
| カーボンブラック(デグサ社製プリンテックス55) | 15.0% |
| ポリオキシエチレンフェニルエーテル(第一工業製薬社製ノイゲンEA150 (HLB値 15.0)) | 2.2% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サーフノール440 1%水溶液) | 5.0% |
| イオン交換水 | 77.8% |

Table 2 (top to bottom)

Carbon black (Degussa PRINTEX55)

Polyoxyethylenenonylphenyl ether (Dai-ichi Kogyo Seiyaku NOIGEN EA150 (HLB value 15.0))

Antifoamer (AIR Products and Chemicals Inc. SURFYNOL440 1% aqueous

solution)

Ion-exchanged water

【0013】

上記組成を攪拌混合後、コボールミルにて分散した。この分散液100部にジョンソンポリマー社製ジョンクリル550（酸価200、分子量7500）を当量のモノエタノールアミンでイオン交換水に20%濃度で溶解した水溶液を18部加え、72時間室温で攪拌して、遠心分離機で巨大粒子を除いて本発明の水系顔料分散液とした。

[0013]

It dispersed in cobble mill after stir-mixing said composition.

18 parts of aqueous solution which dissolved Joncryl 550 (acid value 200, molecular weight 7500) by the Johnson polymer company in the ion-exchanged water by the equivalent monoethanolamine at 20 % concentration are added to 100 parts of this dispersion liquid, it is room temperature for 72 hours, and stirs, a giant particle is removed with a centrifuge.

It considered as the aqueous pigment dispersion of this invention.

【0014】 実施例3

[0014] Example 3

【0015】

[0015]

【表3】

[Table 3]

| | |
|--|-------|
| アニリンブラック(C.I. Pigment Black 1 ICI社製モノライトファーストブラックBX) | 20.0% |
| ポリエチレングリコールステアリン酸エーテル(日光ケミカル社製MYS-55 (HLB値 18.8)) | 5.0% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サーフノール440 1%水溶液) | 30.0% |
| イオン交換水 | 45.0% |

Table 3 (top to bottom)

Aniline black (C.I. Pigment Black 1 ICI Monolite Fast Black BX)

Polyethyleneglycol stearic acid ether (Nikko Chemicals MYS-55 (HLB value 18.8))

Antifoamer (Air Products and Chemicals Inc. SURFYNOL440 1% aqueous solution)

Ion-exchanged water

【0016】

上記組成を攪拌混合後、ナノマイザーにて分散した。この分散液100部にジョンソンポリマ

[0016]

It dispersed in the nanomizer after stir-mixing said composition.

15 parts of aqueous solution which dissolved Joncryl 555 (acid value 200 molecular weight

一社製ジョンクリル555 (酸価200 分子量5000) を当量のジエタノールアミンでイオン交換水に20%濃度で溶解した水溶液を15部加え、72時間室温で攪拌して、遠心分離機で巨大粒子を除いて本発明の水系顔料分散液とした。

5000) by the Johnson polymer company in the ion-exchanged water by the equivalent diethanolamine at 20 % concentration are added to 100 parts of this dispersion liquid, it is room temperature for 72 hours, and stirs, a giant particle is removed with a centrifuge. It considered as the aqueous pigment dispersion of this invention.

【0017】 実施例4

[0017] Example 4

【0018】

[0018]

【表4】

[Table 4]

不溶型アゾ系顔料

| | |
|--|-------|
| (C.I. Pigment Yellow 17 大日本インキ化学工業社製KET YELLOW 403) | 20.0% |
| ポリオキシエチレンセチルエーテル(日光ケミカル社製BC-20TX (HLB値 17.0)) | 4.5% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サーフノール440 1%水溶液) | 30.0% |
| イオン交換水 | 45.5% |

Table 4 (top to bottom)

Insoluble type azo type pigment (C.Y. Pigment Yellow 17 Dainippon Ink and Chemicals KET YELLOW 403)

Polyoxyethylenecetyl ether (Nikko Chemicals BC-20TX (HLB value 17.0))

Antifoamer (Air Products and Chemicals Inc. SURFYNOL440 1% aqueous solution)

Ion-exchanged water

【0019】

[0019]

上記組成を攪拌混合後、アイガミルにて分散した。この分散液100部にジョンソンポリマー社製ジョンクリル683 (酸価150 分子量7300) を当量のトリエタノールアミンでイオン交換水に20%濃度で溶解した水溶液を20部加え、72時間室温で攪拌して、遠心分離機で巨大粒子を除いて本発明の水系分散液とした。

It dispersed with the Eiger mill after stir-mixing said composition. 20 parts of aqueous solution which dissolved Joncryl 683 (acid value 150 molecular weight 7300) by the Johnson polymer company in the ion-exchanged water by the equivalent triethanolamine at 20 % concentration are added to 100 parts of this dispersion liquid, it is room temperature for 72 hours, and stirs, a giant particle is removed with a centrifuge. It considered as the aqueous dispersion liquid of this invention.

【0020】 実施例 5

[0020] Example 5

【0021】

[0021]

【表 5】

[Table 5]

イソインドリン系顔料

| | |
|---|-------|
| (C.I. Pigment Yellow 109 カバゲイ社製イソインドリン-2GLT) | 20.0% |
| ポリオキシエチレンオラール(第一工業製薬社製ノイゲン YX400 (HLB値 20.0)) | 5.0% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サーフノール82 1%水溶液) | 30.0% |
| イオン交換水 | 45.0% |

Table 5 (top to bottom)

Isoindolinone type pigment (C.T. Pigment Yellow 109 Ciba-Geigy Irgazin Yellow 2GLT)

Polyoxyethylenelauryl ether (Dai-ichi Kogyo Seiyaku NOIGEN YX400 (HLB value 20.0))

Antifoamer (AIR Products and Chemicals Inc. SURFYNOL82 1% aqueous solution)

Ion-exchanged water

【0022】

[0022]

上記組成を攪拌混合後、コボールミルにて分散した。この分散液 100 部にジョンソンポリマー社製ジョンクリル 586 (酸価 105 分子量 3100) を当量の N, N-ジメチルエタノールアミンでイオン交換水に 20% 濃度で溶解した水溶液を 25 部加え、72 時間室温で攪拌して、遠心分離機で巨大粒子を除いて本発明の水系分散液とした。

It dispersed in cobble mill after stir-mixing said composition.

25 parts of aqueous solution which dissolved Joncryl 586 (acid value 105 molecular weight 3100) by the Johnson polymer company in the ion-exchanged water by the equivalent N,N-dimethylethanolamine at 20 % concentration are added to 100 parts of this dispersion liquid, it is room temperature for 72 hours, and stirs, a giant particle is removed with a centrifuge.

It considered as the aqueous dispersion liquid of this invention.

【0023】 実施例 6

[0023] Example 6

【0024】

[0024]

【表 6】

[Table 6]

| | |
|---|-------|
| ベンズイミダゾロン系顔料 (C.I. Pigment Yellow 120 ヘキスト社製PVファーストイエロー-H2G01) | 20.0% |
| ポリオキシエチレンオクチルフェニール(第一工業製薬社製ノイゲンEA152 (HLB値 15.0)) | 4.0% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サーフイノール82 1%水溶液) | 30.0% |
| イオン交換水 | 46.0% |

Table 6 (top to bottom)

Benzimidazolone type pigment (C.T. Pigment Yellow 120 Hoechst Fast Yellow H2G01)

Polyoxyethyleneoctylphenyl ether (Dai-ichi Kogyo Seiyaku NOIGEN EA152 (HLB value 15.0))

Antifoamer (AIR Products and Chemicals Inc. SURFYNOL82 1% aqueous solution)

Ion-exchanged water

【0025】

上記組成を攪拌混合後、ナノマイザーにて分散した。この分散液100部にジョンソンポリマー社製ジョンクリルB36(酸価250 分子量6800)を当量のN-ブチルジエタノールアミンでイオン交換水に20%濃度で溶解した水溶液を20部加え、72時間室温で攪拌して、遠心分離機で巨大粒子を除いて本発明の水系分散液とした。

[0025]

It dispersed in the nanomizer after stir-mixing said composition.

20 parts of aqueous solution which dissolved Joncryl B36 (acid value 250 molecular weight 6800) by the Johnson polymer company in the ion-exchanged water by equivalent N-butyl diethanolamine at 20 % concentration are added to 100 parts of this dispersion liquid, it is room temperature for 72 hours, and stirs, a giant particle is removed with a centrifuge. It considered as the aqueous dispersion liquid of this invention.

【0026】 実施例7

[0026] Example 7

【0027】

[0027]

【表 7】

[Table 7]

| | |
|--|-------|
| 縮合アゾ系顔料(C.I. Pigment Yellow 93 ヘキスト社製カモフタルイエロー-3G) | 20.0% |
| ポリオキシエチレンオレイル(日光ケミカル社製BO20 (HLB値 17.0)) | 4.5% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サーフノール440 1%水溶液) | 30.0% |
| イオン交換水 | 45.5% |

Table 7 (top to bottom)

Condensed azo type pigment (C.I. Pigment Yellow 93 Hoechst Chromophthal Yellow 3G)

Polyoxyethyleneoleyl ether (Nikko Chemicals BO20 (HLB 17.0))

Antifoamer (Air Products and Chemicals Inc. SURFYNOL440 1% aqueous solution)

Ion-exchanged water

【0028】

上記組成を攪拌混合後、コボー
ルミルにて分散した。この分散
液100部にジョンソンポリマ
ー社製ジョンクリル682（酸
価235 分子量1600）を
当量のN，N-ジエチルエタノ
ールアミンでイオン交換水に2
0%濃度で溶解した水溶液を3
0部加え、72時間室温で攪拌
市手、遠心分離機で巨大粒子を
除いて本発明の水系分散液とし
た。

[0028]

It dispersed in cobble mill after stir-mixing said composition.

30 parts of aqueous solution which dissolved Joncryl 682 (acid value 235 molecular weight 1600) by the Johnson polymer company in the ion-exchanged water by the equivalent N,N-diethyl ethanolamine at 20 % concentration are added to 100 parts of this dispersion liquid, it is room temperature for 72 hours, and stirs, a giant particle is removed with a centrifuge. It considered as the aqueous dispersion liquid of this invention.

【0029】 実施例8

[0029] Example 8

【0030】

[0030]

【表8】

[Table 8]

| | |
|--|-------|
| 不溶型アゾ系顔料(C.I. Pigment Red 146 ヘキスト社製パーマネントカーミンFBB02) | 20.0% |
| ポリオキシエチレンオレイル(第一工業製薬社製ノイゲンEA-142 (HLB値14.0)) | 5.5% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サーフノール82 1%水溶液) | 30.0% |
| イオン交換水 | 44.5% |

Table 8 (top to bottom)

Insoluble type azo type pigment (C.I. Pigment Red 146 Hoechst Permanent Carmine FBB02)

Polyoxyethyleneoctylphenyl ether (Dai-ichi Kogyo Seiyaku NOIGEN EA-142 (HLB value 14.0))

Antifoamer (AIR Products and Chemicals Inc. SURFYNOL82 1% aqueous solution)

Ion-exchanged water

【0031】

上記組成を攪拌混合後、アイガーミルにて分散した。この分散液100部にジョンソンポリマー社製ジョンクリル68（酸価195 分子量10000）を当量のモノエタノールアミンでイオン交換水に20%濃度で溶解した水溶液を20部加え、72時間室温で攪拌して、遠心分離機で巨大粒子を除いて本発明の水系顔料分散液とした。

[0031]

It dispersed with the Eiger mill after stir-mixing said composition.

20 parts of aqueous solution which dissolved Joncryl 68 (acid value 195 molecular weight 10000) by the Johnson polymer company in the ion-exchanged water by the equivalent monoethanolamine at 20 % concentration are added to 100 parts of this dispersion liquid, it is room temperature for 72 hours, and stirs, a giant particle is removed with a centrifuge. It considered as the aqueous pigment dispersion liquid of this invention.

【0032】 実施例9

[0032] Example 9

【0033】

[0033]

【表9】

[Table 9]

キナクリン系顔料

| | |
|--|-------|
| (C.I. Pigment Violet 19 大日本インキ化学工業社製KET RED 336) | 20.0% |
| ポリオキシエチレンセチル(日光ケミカル社製BC-20TX (HLB値 17.0)) | 4.7% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サーフノール440 1%水溶液) | 30.0% |
| イオン交換水 | 45.3% |

Table 9 (top to bottom)

Quinacridone type pigment (C.I. Pigment Violet 19 Dainippon Ink and Chemicals KET RED 336)

Polyoxyethylenecetyl ether (Nikko Chemicals BC-20TX (HLB value 17.0))

Antifoamer (Air Products and Chemicals Inc. SURFYNOL440 1% aqueous solution)

Ion-exchanged water

【0034】

[0034]

上記組成を攪拌混合後、アイガーミルにて分散した。この分散液 100 部にジョンソンポリマー社製ジョンクリル 683 (酸価 150 分子量 7300) を当量のトリエタノールアミンでイオン交換水に 20% 濃度で溶解した水溶液を 20 部加え、72 時間室温で攪拌して、遠心分離機で巨大粒子を除いて本発明の水系顔料分散液とした。

It dispersed with the Eiger mill after stir-mixing said composition.

20 parts of aqueous solution which dissolved Joncryl 683 (acid value 150 molecular weight 7300) by the Johnson polymer company in the ion-exchanged water by the equivalent triethanolamine at 20 % concentration are added to 100 parts of this dispersion liquid, it is room temperature for 72 hours, and stirs, a giant particle is removed with a centrifuge.

It considered as the aqueous pigment dispersion of this invention.

【0035】 実施例 10

[0035] Example 10

【0036】

[0036]

【表 10】

[Table 10]

| | |
|--|-------|
| ペリレン系顔料 (C.I. Pigment Red 224 ががが社製イリガジンレッド BPT) | 20.0% |
| ポリエチレングリコールステアリン酸エステル (日光ケミカル社製 MYS-55 (HLB 値 18.0)) | 5.0% |
| 消泡剤 (Air Products and Chemicals Inc. サーフイノール 440 1% 水溶液) | 30.0% |
| イオン交換水 | 45.0% |

Table 10 (top to bottom)

Perylene type pigment (C.I. Pigment Red 224 Ciba-Geigy Irgazin Red BPT)

Polyethyleneglycol stearic acid ether (Nikko Chemicals MYS-55 (HLB value 18.8))

Antifoamer (Air Products and Chemicals Inc. SURFYNOL440 1% aqueous solution)

Ion-exchanged water

【0037】

上記組成を攪拌混合後、アイガーミルにて分散した。この分散液 100 部にジョンソンポリマー社製ジョンクリル 68 (酸価 190 分子量 10000) を当量の N-ブチルジエタノールアミンでイオン交換水に 20% 濃度で溶解した水溶液を 20 部

[0037]

It dispersed with the Eiger mill after stir-mixing said composition.

20 parts of aqueous solution which dissolved Joncryl 68 (acid value 190 molecular weight 10000) by the Johnson polymer company in the ion-exchanged water by equivalent N-butyl diethanolamine at 20 % concentration are added to 100 parts of this dispersion liquid, it is room temperature for 72 hours, and stirs, a

加え、72時間室温で攪拌して、遠心分離機で巨大粒子を除いて本発明の水系顔料分散液とした。

giant particle is removed with a centrifuge. It considered as the aqueous pigment dispersion of this invention.

【0038】 実施例11

[0038] Example 11

【0039】

[0039]

【表11】

[Table 11]

ジオキソン系顔料

(C.I. Pigment Violet 37 チバ・ガイ・社クロムフタル Violet B)
ポリオキシエチレンオレイル(第一工業製薬社製ノイゲン ET189 (HLB値 18.0))
消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サーフノール82 1%水溶液)
イオン交換水

20.0%
4.5%
30.0%
45.5%

Table 11 (top to bottom)

Dioxazine type pigment (C.I. Pigment Violet 37 Ciba-Geigy Chromophthal Violet B)

Polyoxyethyleneoleyl ether (Dai-ichi Kogyo Seiyaku NOIGEN ET189 (HLB value 18.0))

Antifoamer (Air Products and Chemicals Inc. SURFYNOL82 1% aqueous solution)

Ion-exchanged water

【0040】

[0040]

上記組成を攪拌混合後、コボー
ルミルにて分散した。この分散
液100部にジョンソンポリマ
ー社製ジョンクリル68(酸価
190 分子量10000)を
当量のN-ブチルジエタノール
アミンでイオン交換水に20%
濃度で溶解した水溶液を20部
加え、72時間室温で攪拌して、
遠心分離機で巨大粒子を除いて
本発明の水系顔料分散液とし
た。

It dispersed in cobble mill after stir-mixing said composition.

20 parts of aqueous solution which dissolved Joncryl 68 (acid value 190 molecular weight 10000) by the Johnson polymer company in the ion-exchanged water by equivalent N-butyl diethanolamine at 20 % concentration are added to 100 parts of this dispersion liquid, it is room temperature for 72 hours, and stirs, a giant particle is removed with a centrifuge. It considered as the aqueous pigment dispersion of this invention.

【0041】 実施例 12

[0041] Example 12

【0042】

[0042]

【表 12】

[Table 12]

フタロシアニン系顔料

| | |
|--|-------|
| (C.I. Pigment Blue 15:3 大日本インキ化学工業社製 KET BLUE 104) | 20.0% |
| ポリオキシエチレンセチルエーテル(日光ケミカル社製 BC-20TX (HLB 値 17.0)) | 4.7% |
| 消泡剤 (Air Products and Chemicals Inc. サーフノール 82 1% 水溶液) | 30.0% |
| イオン交換水 | 45.3% |

Table 12 (top to bottom)

Phthalocyanine type pigment (C.I. Pigment Blue 15:3 Dainippon Ink and Chemicals KET BLUE 104)

Polyoxyethylenecetyl ether (Nikko Chemicals BC-20TX (HLB value 17.0))

Antifoamer (Air Products and Chemicals Inc. SURFYNOL82 1% aqueous solution)

Ion-exchanged water

【0043】

[0043]

上記組成を攪拌混合後、アイガミルにて分散した。この分散液 100 部にジョンソンポリマー社製 ジョンクリル 68 (酸価 195 分子量 10000) を当量のトリエタノールアミンでイオン交換水に 20% 濃度で溶解した水溶液を 20 部加え、72 時間室温で攪拌して、遠心分離機で巨大粒子を除いて本発明の水系顔料分散液とした。

It dispersed with the Eiger mill after stir-mixing said composition.

20 parts of aqueous solution which dissolved Joncryl 68 (acid value 195 molecular weight 10000) by the Johnson polymer company in the ion-exchanged water by the equivalent triethanolamine at 20 % concentration are added to 100 parts of this dispersion liquid, it is room temperature for 72 hours, and stirs, a giant particle is removed with a centrifuge.

It considered as the aqueous pigment dispersion of this invention.

【0044】 実施例 13

[0044] Example 13

【0045】

[0045]

【表 13】

[Table 13]

| | |
|---|-------|
| インダソ系顔料(C.I. Vat Blue 4 カバ"ガイ"社製クロモフタルブルー-A3R) | 20.0% |
| ポリキシレンフェニルエーテル(日光ケミカル社製OP-30 (HLB値 20.0)) | 5.0% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サーフノール82 1%水溶液) | 30.0% |
| イオン交換水 | 45.0% |

Table 13 (top to bottom)

Indanthrene type pigment (C.I. Vat Blue 4 Ciba-Geigy Chromophthal Blue A3R)

Polyoxyethylenecetyl ether (Nikko Chemicals OP-30 (HLB 20.0))

Antifoamer (AIR Products and Chemicals Inc. SURFYNOL82 1% aqueous solution)

Ion-exchanged water

【0046】

上記組成を攪拌混合後、アイガーミルにて分散した。この分散液100部にジョンソンポリマー社製ジョンクリル679(酸価200 分子量7000)を当量のモノエタノールアミンでイオン交換水に20%濃度で溶解した水溶液を20部加え、72時間室温で攪拌して、遠心分離機で巨大粒子を除いて本発明の水系顔料分散液とした。

[0046]

It dispersed with the Eiger mill after stir-mixing said composition.

20 parts of aqueous solution which dissolved Joncryl 679 (acid value 200 molecular weight 7000) by the Johnson polymer company in the ion-exchanged water by the equivalent monoethanolamine at 20 % concentration are added to 100 parts of this dispersion liquid, it is room temperature for 72 hours, and stirs, a giant particle is removed with a centrifuge.

It considered as the aqueous pigment dispersion of this invention.

【0047】 比較例1

[0047] Comparative Example 1

【0048】

[0048]

【表14】

[Table 14]

| | |
|--|-------|
| カーボンブラック(三菱化成工業社製MA-100) | 15.0% |
| ポリキシレンフェニルエーテル(日光ケミカル社製BC-20TX (HLB値17.0)) | 2.5% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サーフノール440 1%水溶液) | 5.0% |
| イオン交換水 | 77.5% |

Table 14 (top to bottom)

Carbon black (Mitsubishi Chemical Industrial MA-100)

Polyoxyethylenecetyl ether (Nikko Chemicals BC-20TX (HLB value 17.0))

Antifoamer (Air Products and Chemicals Inc. SURFYNOL 440 1% aqueous

solution)

Ion-exchanged water

【 0 0 4 9 】

上記組成を攪拌混合後、アイガーミルにて分散した。この分散液 100 部にジョンソンポリマー社製ジョンクリル 683 (酸価 150、分子量 7300) を当量のトリエタノールアミンでイオン交換水に 20% 濃度で溶解した水溶液を 15 部加え、72 時間室温で攪拌して、遠心分離機で巨大粒子を除いた。

[0049]

It dispersed with the Eiger mill after stir-mixing said composition.

15 parts of aqueous solution which dissolved Joncryl 683 (acid value 150, molecular weight 7300) by the Johnson polymer company in the ion-exchanged water by the equivalent triethanolamine at 20 % concentration are added to 100 parts of this dispersion liquid, it was room temperature for 72 hours, and it stirred and the giant particle was removed with the centrifuge.

【 0 0 5 0 】 比較例 2

[0050] Comparative Example 2

【 0 0 5 1 】

[0051]

【表 15】

[Table 15]

| | |
|---|-------|
| カーボンブラック(三菱化成工業社製#45L) | 15.0% |
| ジョンソンポリマー社製ジョンクリル683(酸価150 分子量7300) | |
| を当量のトリエタノールアミンでイオン交換水に20%濃度で溶解した水溶液 | 15.0% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サーフイノール440 1%水溶液) | 5.0% |
| イオン交換水 | 77.5% |

Table 15 (top to bottom)

Carbon black (Mitsubishi Chemical Industrial #45L)

Aqueous solution which dissolved Joncryl 683 (acid value 150, molecular weight 7300) by the Johnson Polymer Company in the ion-exchanged water by the equivalent triethanolamine at 20 % concentration

Antifoamer (Air Products and Chemicals Inc. SURFYNOL 440 1% aqueous solution)

Ion-exchanged water

【 0 0 5 2 】

上記組成を攪拌混合後、アイガーミルにて分散し、遠心分離機で巨大粒子を除いた。

[0052]

It disperses with an Eiger mill after stir-mixing said composition, the giant particle was removed with the centrifuge.

【0053】 比較例 3

[0053] Comparative Example 3

【0054】

[0054]

【表 16】

[Table 16]

| | |
|---|-------|
| カーボンブラック(デグサ社製プリンテックス55) | 15.0% |
| ポリオキシエチレンオニール(第一工業製薬社製ノイゲンEA 150 (HLB値15.0)) | 2.2% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サーフイノール440 1%水溶液) | 5.0% |
| イオン交換水 | 77.8% |

Table 16 (top to bottom)

Carbon black (Degussa PRINTEX 55)

Polyoxyethylenenonylphenyl ether (Dai-ichi Kogyo Seiyaku NOIGEN EA150 (HLB value 15.0))

Antifoamer (AIR Products and Chemicals Inc. SURFYNOL440 1% aqueous solution)

Ion-exchanged water

【0055】

[0055]

上記組成を攪拌混合後、コボー
ルミルにて分散し、遠心分離機
で巨大粒子を除いた。

It disperses in cobble mill after stir-mixing said
composition, the giant particle was removed
with the centrifuge.

【0056】 比較例 4

[0056] Comparative Example 4

【0057】

[0057]

【表 17】

[Table 17]

| | |
|--|-------|
| アゾレーキ系顔料 | |
| (C.I. Pigment Red 57:1 大日本インキ化学工業社製KET RED306) | 20.0% |
| ポリオキシエチレンオニール(第一工業製薬社製ノイゲンEA-142 (HLB値 14.0)) | 5.5% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サーフイノール82 1%水溶液) | 30.0% |
| イオン交換水 | 44.5% |

Table 17 (top to bottom)

Azo-lake type pigment (C.I. Pigment 57:1 Dainippon Ink and Chemicals KET

RED 306)

Polyoxyethyleneoctylphenyl ether (Dai-ichi Kogyo Seiyaku NOIGEN EA-142 (HLB value 14.0))

Antifoamer (AIR Products and Chemicals Inc. SURFYNOL82 1% aqueous solution)

Ion-exchanged water

【0058】

上記組成を攪拌混合後、アイガーミルにて分散した。この分散液100部にジョンソンポリマー社製ジョンクリル68（酸価195 分子量10000）を当量のモノエタノールアミンでイオン交換水に20%濃度で溶解した水溶液を20部加え、72時間室温で攪拌して、遠心分離機で巨大粒子を除いた。

[0058]

It dispersed with the Eiger mill after stir-mixing said composition.

20 parts of aqueous solution which dissolved Joncryl 68 (acid value 195 molecular weight 10000) by the Johnson polymer company in the ion-exchanged water by the equivalent monoethanolamine at 20 % concentration are added to 100 parts of this dispersion liquid, it was room temperature for 72 hours, and it stirred and the giant particle was removed with the centrifuge.

【0059】 比較例5

[0059] Comparative Example 5

【0060】

[0060]

【表18】

[Table 18]

| | |
|--|-------|
| アゾーキ系顔料(C.I. Pigment Red 48:2 ががいで社製イガルイト C2B) | 20.0% |
| ポリオキシエチレンオクチルフェニル(第一工業製薬社製ノイゲンEA-142 (HLB値 14.0)) | 5.5% |
| 消泡剤(Air Products and Chemicals Inc. サーフイノール82 1%水溶液) | 30.0% |
| イオン交換水 | 44.5% |

Table 18 (top to bottom)

Azo-lake type pigment (C.I. Pigment Red 48:2 Ciba-Geigy Irgalite Red C2B)

Polyoxyethyleneoctylphenyl ether (Dai-ichi Kogyo Seiyaku NOIGEN EA-142 (HLB value 14.0))

Antifoamer (AIR Products and Chemicals Inc. SURFYNOL82 1% aqueous solution)

Ion-exchanged water

【0061】

[0061]

上記組成を攪拌混合後、アイガ
ーミルにて分散し、遠心分離機
で巨大粒子を除いた。

It disperses with an Eiger mill after stir-mixing
said composition, the giant particle was
removed with the centrifuge.

【0062】 比較例 6

[0062] Comparative Example 6

【0063】

[0063]

【表 19】

[Table 19]

不溶型アゾ系顔料

| | |
|--|-------|
| (C.I. Pigment Yellow 17 大日本インキ化学工業社製 KET YELLOW 403) | 20.0% |
| ポリオキシエチレンセチル(日光ケミカルズ社製 BC-20TX (HLB値 17.0)) | 4.5% |
| 消泡剤 (Air Products and Chemicals Inc. サーフノール 440 1%水溶液) | 30.0% |
| イオン交換水 | 45.5% |

Table 19 (top to bottom)

Insoluble type azo type pigment (C.I. Pigment Yellow 17 Dainippon Ink and
Chemicals KET YELLOW 403)

Polyoxyethylenecetyl ether (Nikko Chemicals BC-20TX (HLB value 17.0))

Antifoamer (Air Products and Chemicals Inc. SURFYNOL 440 1% aqueous
solution)

Ion-exchanged water

【0064】

[0064]

上記組成を攪拌混合後、アイガ
ーミルにて分散し、遠心分離機
で巨大粒子を除いた。

It disperses with an Eiger mill after stir-mixing
said composition, the giant particle was
removed with the centrifuge.

【0065】 比較例 7

[0065] Comparative Example 7

【0066】

[0066]

【表 20】

[Table 20]

フロン系顔料

| | |
|--|-------|
| (C.I. Pigment Blue 15:3 大日本インキ化学工業社製 KET BLUE 104) | 20.0% |
| ジョンソンポリマー社製 ジョナクリル 683 (酸価 150 分子量 7300) | |
| を当量のトリエタノールアミンでイオン交換水に 20% 濃度で溶解した水溶液 | 15.0% |
| 消泡剤 (Air Products and Chemicals Inc. サーフノール 82 1% 水溶液) | 30.0% |
| イオン交換水 | 45.3% |

Table 20 (top to bottom)

Phthalocyanine type pigment (C.I. Pigment Blue 15:3 Dainippon Ink and Chemicals KET BLUE 104)

Aqueous solution which dissolved Joncryl 683 (acid value 150, molecular weight 7300) by the Johnson Polymer Company in the ion-exchanged water by the equivalent triethanolamine at 20 % concentration

Antifoamer (Air Products and Chemicals Inc. SURFYNOL 82 1% aqueous solution)

Ion-exchanged water

【0067】

上記組成を攪拌混合後、アイガーミルにて分散し、遠心分離機で巨大粒子を除いた。

[0067]

It disperses with an Eiger mill after stir-mixing said composition, the giant particle was removed with the centrifuge.

【0068】

実施例 1～13、比較例 1～7 の水系顔料分散液を井内盛栄堂社製テフロンサンプル瓶に入れ、70℃及び-20℃と室温の凍結解凍サイクルを行い、顔料の粒径変化やその他性状について観察した。実施例 1～13 の本発明の水系分散液は 70℃ 60 日、-20℃室温の凍結解凍 30 サイクル 60 日においてなんら問題を発生しなかった。比較例 1 の分散液は 70℃ 40 日で顔料粒子の凝集が発生した。また、-20℃室温の凍結解凍では 12 サイクル 24 日で顔料粒子の凝集が発生した。比較例 2 の分散液は分散時間が実施例 1 の 2 倍必要であった。70℃ 45 日で顔料の凝集が発生した。また、-20℃室温の凍

[0068]

The aqueous pigment dispersion of Example 1-13 and Comparative Examples 1-7 is paid to the Teflon sample bottle made from Iuchi Seido Co., 70 degrees-Celsius and -20 degrees-Celsius, and the room temperature freezing-thawing cycle are carried out, it observed about the characteristic of a particle-size change of a pigment, or others.

the aqueous dispersion liquid of this invention of Example 1-13 did not generate a problem at all (70 degrees-Celsius 60 days, and -20 degrees-Celsius and room temperature freezing-thawing 30-cycle 60 days setting).

The dispersion liquid of Comparative Example 1 generated aggregation of a pigment particle (being 70 degrees-Celsius 40 days).

Moreover,

by -20 degrees-Celsius and room temperature freezing-thawing, aggregation of a pigment particle generated in 12-cycle 24 days.

The dispersion time of the dispersion liquid of Comparative Example 2 was the double need for Example 1.

結解凍では7サイクル14日で顔料粒子の凝集が発生した。比較例3の分散液は70℃7日で顔料粒子の凝集が発生した。また、-20℃室温の凍結解凍では8サイクル16日で顔料粒子の凝集が発生した。比較例4の分散液は室温4日で粘度増加が激しかった。比較例5の分散液は70℃20日で顔料粒子の凝集が発生した。また、-20℃室温の凍結解凍では7サイクル14日で顔料粒子の凝集が発生した。比較例6の分散液は70℃23日で顔料粒子に凝集が発生した。また、-20℃室温の凍結解凍では9サイクル18日で顔料粒子の凝集が発生した。比較例7の分散液は分散時間が実施例12の1.5倍必要とした。70℃25日で顔料粒子の凝集が発生した。また、-20℃室温の凍結解凍では8サイクル16日で顔料粒子の凝集が発生した。さらに、実施例1～13の水系顔料分散液を用いて顔料濃度を3%、ジエチレングリコール5%に調整したインクをセイコーエプソン社製MJ-500インクジェットプリンタに使用したところ印字状態はなんら問題はなかった。またそのインクを市販の水性ボールペンに使用したところ筆記状態はなんら問題はなかった。

Aggregation of a pigment generated in 70 degrees-Celsius 45 days.
moreover

By freezing-thawing with room temperature and -20 degrees-Celsius, aggregation of a pigment particle generated in 7-cycle 14 days. Aggregation of a pigment particle generated the dispersion liquid of Comparative Example 3 in 70 degrees-Celsius seven days.

moreover

By freezing-thawing with room temperature and -20 degrees-Celsius, aggregation of a pigment particle generated in 8-cycle 16 days. The dispersion liquid of Comparative Example 4 had the intense increase in a viscosity at room temperature four days.

Aggregation of a pigment particle generated the dispersion liquid of Comparative Example 5 in 70 degrees-Celsius 20 days.

Moreover

By freezing-thawing with room temperature and -20 degrees-Celsius, aggregation of a pigment particle generated in 7-cycle 14 days. Aggregation generated the dispersion liquid of Comparative Example 6 to the pigment particle (with 70 degrees-Celsius 23 days).

moreover

By freezing-thawing with room temperature and -20 degrees-Celsius, aggregation of a pigment particle generated in 9-cycle 18 days. The dispersion time made the dispersion liquid of Comparative Example 7 1.5 times as necessary as Example 12.

Aggregation of a pigment particle generated in 70-degrees-Celsius 25 days.

moreover

By freezing-thawing with room temperature and -20 degrees-Celsius, aggregation of a pigment particle generated in 8-cycle 16 days. Furthermore, the pigment concentration was adjusted to 3% using the aqueous pigment dispersion of Example 1-13, it adjusted to diethylene glycol 5%.

When this ink was used to MJ-500 ink-jet printer by the Seiko Epson Company, the printing state was satisfactory in any way.

Moreover, when the ink was used to the

commercially available water-based ball-point pen, the writing state was satisfactory in any way.

【 0 0 6 9 】

[0069]

【発明の効果】

本発明の水系顔料分散液は、温度条件の変化、室温から高温はいうに及ばず凍結解凍をくりかえしても顔料粒子径の変化はなく、インクジェットプリンタ用インク、筆記具用インクの着色剤として好適に使用できるものである。

[EFFECT OF THE INVENTION]

Since there is no change of a pigment particle diameter of the aqueous pigment dispersion of this invention, even if it repeats a change of temperature conditions, such as from room temperature to high temperature, or freezing-thawing, it can use suitably as a coloring agent of the ink for ink-jet printers, and the ink for writing implement.

DERWENT TERMS AND CONDITIONS

Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

["WWW.DERWENT.CO.UK"](http://WWW.DERWENT.CO.UK) (English)

["WWW.DERWENT.CO.JP"](http://WWW.DERWENT.CO.JP) (Japanese)